

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-005137

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/498
G03C 1/76

(21)Application number : 11-178720

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1999

(72)Inventor : KURAKI YASUO

(54) HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat developable image recording material which does not cause an unevenness in heat processing due to a defective conveyance in the handling of the heat developable photosensitive material by incorporating lubricant dispersed particles comprising a specified lubricant and a specified dispersant into the outermost layer on the image forming layer side of a substrate.

SOLUTION: The heat developable image recording material is heat-developed at a temp. of 80-140° C and contains lubricant dispersed particles comprising a lubricant of the formula (R1COO)_pL(COOR2)_q and a dispersant of the formula (R3)_a-G-(D)_d in the outermost layer on the image forming layer side of the substrate. In the formulae, R1-R3 are each a 1-60C optionally substituted alkyl or the like, L is a (p+q)-valent hydrocarbon which may contain O or S, (p) and (q) are each an integer of 0-6, 1≤p+q≤6, G is a di- to heptavalent combining group, D is (B)_n-E, B is -CH₂CH₂O- or the like, (n) is an integer of 1-5, E is H, 1-8C optionally substituted alkyl or the like and (a) and (d) are each an integer of 1-6.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-5137

(P2001-5137A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)Int.Cl.⁷G 0 3 C 1/498
1/76

識別記号

3 5 1

F I

G 0 3 C 1/498
1/76

ターマート*(参考)

2 H 1 2 3

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 38 頁)

(21)出願番号

特願平11-178720

(22)出願日

平成11年6月24日(1999.6.24)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 椋木 康雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社足柄研究所内

(74)代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00

BA32 BA45 BA47 BA56 BB00

BB17 BC00 BC11 CB00 CB03

(54)【発明の名称】 熱現像画像記録材料

(57)【要約】

(修正有)

【課題】 熱現像感材の取扱い中に搬送不良による熱処理ムラを発生せず、取扱い中に傷が付きにくく、取り扱い時におけるゴミ付き故障や静電気トラブルがなく、熱現像後の時間経過における寸法変化が少なく、熱現像時にシワの発生がなく、しかも熱現像の前後の寸法変化の少ない熱現像画像記録材料の提供。

【解決手段】 支持体の一方に画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料において、最外層に下記一般式(1)で表される一種の滑り剤と一般式(2)で表わされる一種の分散剤からなる滑り剤分散粒子を含有することを特徴とする熱現像画像記録材料。

一般式(1) $(R^1COO)_pL(COOR^2)_q$ 例えば $(n)C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}(n)$ 一般式(2) $(R^3)_a-G-(D)_d$ 例えば $C_{30}H_{61}O-(CH_2CH_2O)_{10}H$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方に画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料において、最外層に下記一般式(1)で表される少なくとも一種の滑り剤と一般式(2)で表わされる少なくとも一種の分散剤からなる滑り剤分散粒子を含有することを特徴とする熱現像画像記録材料。

一般式(1) $(R^1COO)_pL(COOR^2)_q$

(式中、 R^1 および R^2 は、炭素数1～60の置換もしくはは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり、pまたはqが2以上である場合、複数存在する R^1 および R^2 は互いに同一でも相違していてもよい；Lは、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいp+q価の炭化水素基であり、pおよびqは0～6の整数を表し、 $1 \leq p+q \leq 6$ である)

一般式(2) $(R^3)_a-G-(D)_d$

(式中、 R^3 は炭素数10～60の置換もしくはは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基である；Gは2～7価の連結基を示す；Dは、 $(B)_n-E$ であり、Bは $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 又は $-CH_2CH(OH)CH_2O-$ を表わし、nは1～50の整数である。ここで、Eは、水素、炭素数1～8の置換もしくはは無置換のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアリールカルボニル基を表わす；aおよびdはそれぞれ1～6の整数を表す；複数存在する R^3 、DおよびEは互いに同一でも相違していてもよい。)

【請求項2】 滑り剤分散粒子が、25～99重量%の一般式(1)で表される少なくとも一種の滑り剤と、1～75重量%の一般式(2)で表される少なくとも一種の分散剤から作成されることを特徴とする請求項1に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項3】 滑り剤分散粒子が、平均粒径が0.005μm以上0.5μm以下である分散物で塗布液に添加されることを特徴とする請求項1または2に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項4】 滑り剤分散粒子の融点が50℃以上200℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項5】 滑り剤分散粒子が、一般式(1)で表される少なくとも一種の滑り剤と一般式(2)で表わされる少なくとも一種の分散剤とをその融点以上の温度で熔融混合し、その後に分散工程にて分散することによって作成されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項6】 滑り剤分散粒子を含有する最外層の動摩擦係数が0.35以下0.05以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項7】 少なくとも一層に含フッ素系界面活性剤を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項8】 支持体の少なくとも一面上に少なくとも一層の導電層を有し、その抵抗が $10^{12} \Omega$ 以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項9】 支持体上に、有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層を少なくとも1層有し、支持体の下塗り層として70～99.9重量%の塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位と0.1～5重量%のカルボキシル基含有ビニル単量体の繰り返し単位とを含むポリマーを使用することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項10】 支持体が二軸延伸したポリエステルであり、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層を塗設した後、130℃以上185℃以下の温度で熱処理を施されて製造されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像画像記録材料、特に写真製版用に用いられる熱現像画像記録材料に関し、スキャナー、イメージセッター用画像記録材料に関する。さらに詳しくは、本発明は、熱現像でフィルム of 搬送性トラブルがなくかつ傷付き故障のない熱現像画像記録材料、さらに写真性能を悪化することのない帯電防止性に優れたカラー写真製版に適する熱現像画像記録材料、熱現像用のレントゲン感光材料及びマイクロ感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】写真感光材料の露光方法の一つに、原図を走査し、その画像信号に基づいてハロゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画像を形成するいわゆるスキャナー方式による画像形成方法が知られている。さらにスキャナーからフィルムに出力した後、返し工程を経ずに直接刷版に焼き付けるケースやソフトなビームプロファイルを有するスキャナー光源に対しては超硬調な特性を有するスキャナー感光材料が求められている。支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易にできるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が挙げられる。近年写真製版分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これらの

感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、およびD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2頁、1969年)に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば80℃以上)に加熱した場合に、還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】従来からこのタイプの熱現像感光材料は知られているが、これらの感光材料の多くは延伸製膜したポリエステルが支持体として用いられており、高温(80℃以上)で熱現像を施すと支持体の熱寸法変化(主に熱収縮)により画像が変形してしまう不都合が生じてしまう。さらに画像形成層のバインダーも熱現像時に脱水収縮と熱膨張が同時におこり、支持体の熱寸法変化挙動と異なるためにフィルムにシワが発生し、重ね合わせて使用するカラー印刷には不適切なフィルムしか得られない。これらの熱現像に起因する寸法変化やシワを防止する技術としては、支持体を延伸製膜する際に生じる内部歪みを緩和させる種々の熱処理方法が開示されている。特開平3-24936号、特開昭64-64833号、特開平8-211547号、特開平3-97523号、特開昭61-154829号、特開平3-97523号、特開昭57-109946号等である。

【0005】又、カラー写真製版は、Y版、M版、C版、K版の4枚のフィルムを用いて行われ、これらの4版の露光/熱現像が同時に行われる場合は良いものの、しばしば、露光/熱現像が時間がズレで行われることがある。このような時には、各フィルムの熱現像処理後の経過時間が異なるために各フィルムの寸法が合わず、しばしば、色ズレの原因になることが多かった。どのような取り扱い状態でも、寸法安定性に優れた熱現像感光材料を提供する技術が望まれていた。さらに、フィルムの取り扱いは従来の湿式に比べ、その簡便性から今まで以上に過酷に取り扱われる。例えば、高速搬送での傷付き

であり、現像中におけるジャミングや搬送ローラーへの巻き付きやムラの故障の原因となる。さらにまたは保存中に感材の表面とバック面がくっつく故障が発生する。そして、静電気による帯電故障のゴミ付きとなり商品価値を著しく低下させる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。即ち、本発明は、熱現像感材の取扱い中に搬送不良による熱処理ムラを発生しない熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題の一つとした。本発明はまた、取扱い中に傷の付きにくい熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題の一つとした。本発明はさらに、取り扱い時におけるゴミ付き故障や静電気トラブルのない熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題の一つとした。本発明はさらにまた、熱現像後の時間経過における寸法変化が少なく、熱現像時にシワの発生がなく、しかも熱現像の前後の寸法変化の少ない熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題の一つとした。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、画像形成層側の最外層に特定の化学構造で表される滑り剤と特定の構造で表される分散剤からなる滑り剤分散粒子を含有させることによって、所望の効果を奏する優れた熱現像画像記録材料を提供し得ることを見出し、本発明を提供するに至った。即ち、本発明によれば、支持体の少なくとも一方に画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料において、最外層に下記一般式(1)で表される少なくとも一種の滑り剤と一般式(2)で表わされる少なくとも一種の分散剤からなる滑り剤分散粒子を含有することを特徴とする熱現像画像記録材料が提供される。

一般式(1) $(R^1COO)_pL(COOR^2)_q$

(式中、 R^1 および R^2 は、炭素数1~60の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり、pまたはqが2以上である場合、複数存在する R^1 および R^2 は互いに同一でも相違していてもよい；Lは、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいp+q価の炭化水素基であり、pおよびqは0~6の整数を表し、 $1 \leq p+q \leq 6$ である)

一般式(2) $(R^3)_n-G-(D)_n$

(式中、 R^3 は炭素数10~60の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基である；Gは2~7価の連結基を示す；Dは、

$(B)_n-E$ であり、Bは $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 又は $-CH_2CH(OH)CH_2O-$ を表わし、nは1~50の整数である。ここで、Eは、水素、炭素数1~8の置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルキ

ルカルボニル基またはアリールカルボニル基を表わす；
aおよびdはそれぞれ1～6の整数を表す；複数存在する
 R^3 、DおよびEは互いに同一でも相違していてもよい。）

【0008】本発明の一態様では、滑り剤分散粒子は、
25～99重量%の一般式(1)で表される少なくとも
一種の滑り剤と、1～75重量%の一般式(2)で表さ
れる少なくとも一種の分散剤から作成される。本発明の
一態様では、滑り剤分散粒子が、平均粒径が0.005
 μm 以上0.5 μm 以下である分散物で塗布液に添加さ
れる。本発明の一態様では、滑り剤分散粒子の融点は5
0℃以上200℃以下である。本発明の一態様では、滑
り剤分散粒子は、一般式(1)で表される少なくとも一
種の滑り剤と一般式(2)で表わされる少なくとも一種
の分散剤とをその融点以上の温度で溶融混合し、その後
に分散工程にて分散することによって作成される。本発
明の一態様では、滑り剤分散粒子を含有する最外層の動
摩擦係数が0.35以下0.05以上である。本発明の
一態様では、少なくとも一層に含フッ素系界面活性剤を
有する。本発明の一態様では、支持体の少なくとも一面
上に少なくとも一層の導電層を有し、その抵抗が 10^{12}
 Ω 以下である。

【0009】本発明の一態様では、有機銀塩、還元剤お
よび感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層を少なくとも
1層有し、支持体の下塗り層として70～99.9重量
%の塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位と0.1～5
重量%のカルボキシル基含有ビニル単量体の繰り返し単
位とを含むポリマーが使用される。本発明の一態様で
は、支持体が二軸延伸したポリエステルであり、塩化ビ
ニリデン共重合体を含有する下塗り層を塗設した後、1
30℃以上185℃以下の温度で熱処理を施されて製造
される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の熱現像画像記録
材料の実施態様および実施方法について詳細に説明す
る。本発明の熱現像画像記録材料は、画像形成層側の最
外層が下記一般式(1)で表される少なくとも一種の滑
り剤と一般式(2)で表わされる少なくとも一種の分散
剤からなる滑り剤分散粒子を含有することを特徴とす
る。

一般式(1) $(R^1\text{COO})_p\text{L}(\text{COOR}^2)_q$

(式中、 R^1 および R^2 は、炭素数1～60の置換もしくは
は無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基ま
たはアリール基であり、pまたはqが2以上である場
合、複数存在する R^1 および R^2 は互いに同一でも相違し
ていてもよい；Lは、酸素原子または硫黄原子を含んで
いてもよいp+q価の炭化水素基であり、pおよびqは
0～6の整数を表し、 $1 \leq p+q \leq 6$ である)

一般式(2) $(R^3)_a(G)_b-(D)_d-E$ 又は $(R^3)_a(G)_b(D-E)_d$

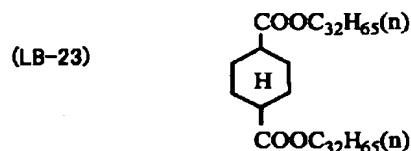
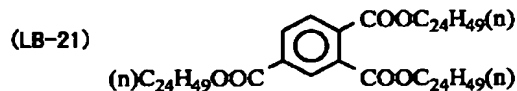
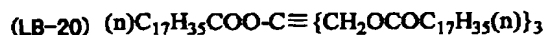
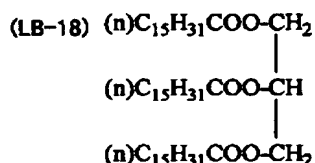
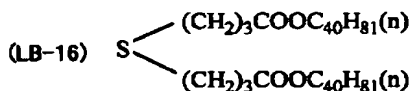
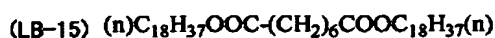
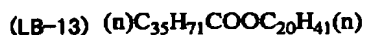
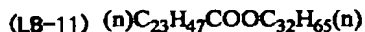
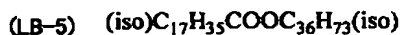
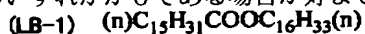
(式中、 R^3 は炭素数10～60の置換もしくはは無置換
のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリ
ール基である；Gは2～7価の連結基を示す；Dは、一
般式 $-(B-O)_n-$ である。ここでBは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}$
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ を表わし、
nは1～50の整数である。ここで、Eは、水素、炭素
数1～8の置換もしくはは無置換のアルキル基、アリール
基、アルキルカルボニル基またはアリールカルボニル基
を表わす；a、b、dはそれぞれ1～6の整数を表す。)

10 【0011】先ず、一般式(1)で表される滑り剤につ
いて説明する。一般式(1)で表される化合物における
総炭素数は特に限定されないが、一般的には20以上が
好ましく、30以上がさらに好ましく、例えば40～1
00、さらに50～100、特に50～80である。
 R^1 と R^2 の定義におけるアルキル基、アルケニル基、ア
ラルキル基またはアリール基が有していてもよい置換基
の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ
基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ
基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリール
20 オキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ス
ルホニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、スル
ファモイル基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル
基、アリール基およびアルキル基を挙げることができる。
これらの基はさらに置換基を有してもよい。好まし
い置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アル
コキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、
アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシル基および
アルキル基である。ハロゲン原子としては、フッ素原
子、塩素原子が好ましい。アルコキシ基、アルキルチオ
30 基、アルコキシカルボニル基におけるアルキル成分は後
述する R^2 のアルキル基と同じである。アシルアミノ
基、スルホニルアミノ基のアミノ基はN置換アミノ基で
あってもよく、置換基はアルキル基が好ましい。アシル
アミノ基、アシル基のカルボニル基およびスルホニルア
ミノ基のスルホニル基に結合する基はアルキル基、アリ
ール基であるが、上記アルキル基が好ましい。

【0012】 R^1 および R^2 は、炭素数1～60、好まし
くは炭素数1～40、より好ましくは炭素数10～40
の置換もしくはは無置換のアルキル基、アルケニル基、ア
ラルキル基またはアリール基であり、これらアルキル
40 基、アルケニル基、アラルキル基は、直鎖でも分岐鎖でも
環状構造を含むものでもよく、これらが混合したもの
でもよい。好ましい R^1 および R^2 の例としては、メチ
ル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、t-オクチ
ル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、2-ヘキ
シルデシル、オクタデシル、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ (nは20～6
0を表す)、エイコシル、ドコサニル、メリシニル、オ
クテニル、ミリストレイル、オレイル、エルシル、フェ
ニル、ナフチル、ベンジル、ノニルフェニル、ジペンチ
ルフェニル、シクロヘキシル基およびこれらの上記置換

基を有する基等を挙げることができる。

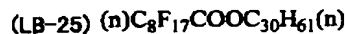
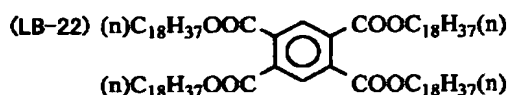
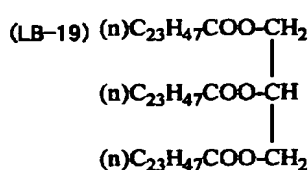
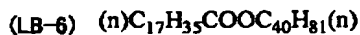
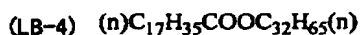
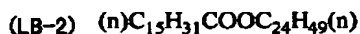
【0013】Lは、酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい $p+q$ 価の炭化水素基である。炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは $1\sim 60$ 、より好ましくは $1\sim 40$ 、さらに好ましくは $10\sim 40$ である。 $p+q$ 価の炭化水素基における「 $p+q$ 価」とは炭化水素中の $p+q$ 個の水素原子が除かれて、そこに p 個の R^1COO- 基と q 個の R^2OCO- 基が結合することを示す。 p および q は $0\sim 6$ の整数を表し、 $1\leq p+q\leq 6$ であり、好ましくは $1\leq p+q\leq 4$ である。また、 p または q のいずれかが 0 である場合が好ましい。



*【0014】上記一般式(1)で表される化合物は、合成物であっても天然物であってもよい。天然物、あるいは合成物であっても天然物の高級脂肪酸やアルコールを原料とした合成化合物は、炭素数の異なるものや直鎖と分岐のものを含み、これらの混合物となるが、これらの混合物を使用することは何等差し支えない。組成の品質安定性の観点では合成物が好ましい。以下に好ましい一般式(1)で表される化合物の具体例を示す。

【0015】

【化1】



【0016】これらの化合物は、例えば、特開昭58-90633号に一部記載がある。上記化合物に加え、天然物の例としてモンタン酸エステル、カルナウバワックス、オレオストックなども加えることができる。

【0017】次に一般式(2)で表される分散剤につい

て説明する。本発明では、 R^3 は炭素数 $10\sim 60$ の置換もしくは無置換の直鎖、分岐、環状を含むアルキル基、アルケニル基、アラルキル基および置換もしくは無置換のアリール基である。好ましい R^3 の例としては C_8H_{2g+1} (g は $12\sim 60$ の整数を表す)、エイコシル、

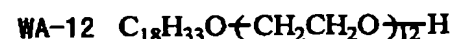
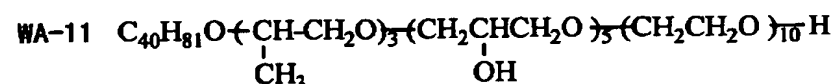
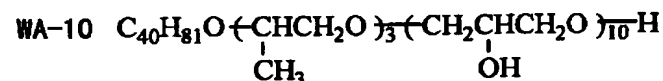
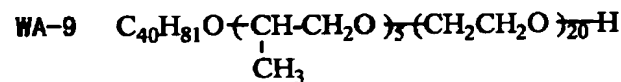
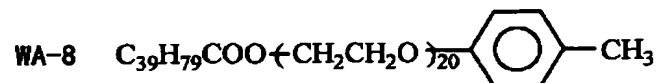
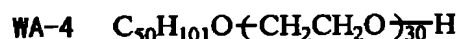
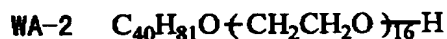
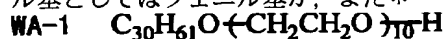
ドコサニルである。さらには、ドデシル、ミリスチル、セチル、ステアシル、オレイル、エイコシル、ドコサシル、トリアコンタシル、テトラコンタシル、ヘプタコンタシル、ジノニルフェニル、ジドデシルフェニル、テトラデシルフェニル、トリペンチルフェニル、ドデシルナフチルなどである。Dは、一般式-(B)_n-Eのポリオキシアルキレン基を表す。ここでBは-CH₂CH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-、-CH(CH₃)CH₂O-又は-CH₂CH(OH)CH₂O-を表わし、nは1～50の数である。Bとして好ましいのは-CH₂CH₂O-であり、好ましいnは5～30の整数である。又、Eは水素、置換または無置換の炭素数1～8のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアリールカルボニル基を表わす。アルキル基としては、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシルであり、特に好ましいのはメチル、エチル、プロピルである。アルキルカルボニル基としては、好ましくはアセチル、プロピオニル、ブチロイル、ピバロイル、シクロヘキサンカルボニルであり、特に好ましいのはアセチルである。アリール基としてはフェニル基が、また*

*アリールカルボニル基としてはベンゾイル基を挙げられる。Eで特に好ましいのは、水素、メチル、メチル、プロピル、アセチル、プロピオニル、ベンゾイルである。

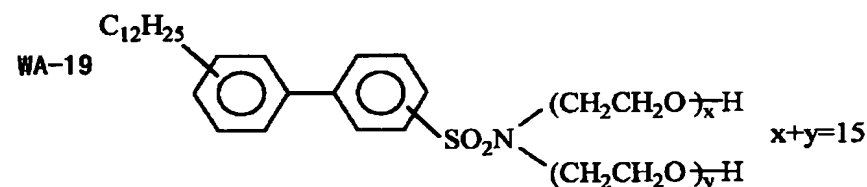
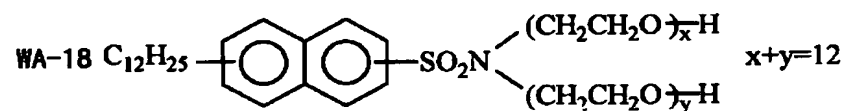
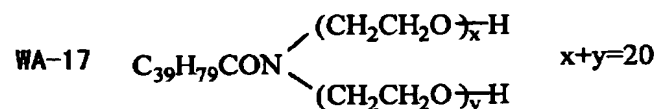
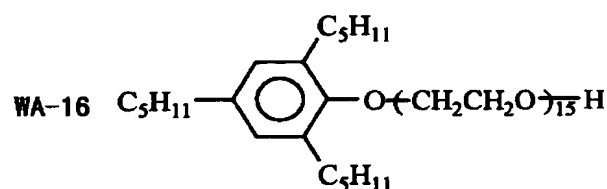
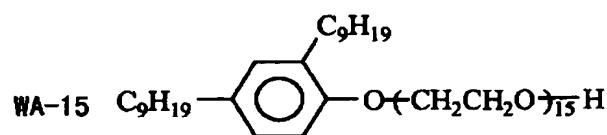
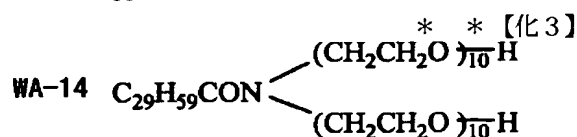
【0018】Gは2価～7価、好ましくは2～5価、より好ましくは2価～4価、さらに好ましくは2価または3価の連結基または単結合を表わし、好ましくはアルキレン基、アリーレン基又はそれらの複合基を表わし、これは酸素、エステル基、硫黄、アミド基、スルホニル基、硫黄の如き異種原子で中断された二価の置換、無置換の連結基であっても良い。特に好ましくは酸素、エステル基、アミド基である。aおよびdはそれぞれ1～6の整数を表わす。なお、一般式(2)で表される分散剤は、水系での溶解性が小さいことが望ましく、たとえば水への溶解性が0.5重量%以下(25℃)が好ましく、さらに好ましいのは0.1重量%以下である。以下に一般式(2)の具体的化合物例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0019】

【化2】



【0020】



【0021】本発明では、一般式(1)の滑り剤と一般式(2)の分散剤からなる分散粒子(以下、本発明で用いる滑り剤分散粒子とも称する)に加え、公知の他の滑り剤と併用することもできる。公知の滑り剤として好ましいものは、一般式(1)で表される化合物に類似する、例えば、米国特許第4,275,146号に記載の高級脂肪族アミド類、米国特許第3,933,516号に記載の高級脂肪酸もしくはその金属塩類、その他高級アルコールおよびその誘導体類、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル化合物等を挙げることができる。また、天然物の油脂、ワックス、オイル、例えば、蜜蝋なども併用することができる。さらに、併用できる好ましい公知の滑り剤として、市販または合成によって入手可能なシリコン系化合物を挙げることができる。シリコン系化合物にあってもポリオルガノシロキサン類が好ましい。これらの水溶液での利用に当たっては分散体の形で添加させることがこ

のましい。

【0022】本発明で用いる滑り剤分散粒子は、分散物の形で滑り剤層に添加されるが、その溶媒としては水が好ましいがこれに限定されるものではない。例えば通常の有機溶媒を適宜選択し、分散時に使用することができる。例えば、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)、アルコール類(炭素数1~8の低級アルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコールなど)、グリコール誘導体類(セロソルブ、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、炭素数1~5の低級脂肪酸エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチルなど)、ハロアルカン類(メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素など)、炭化水素類(オクタン、ソルベントナフサ、テ

レピン油、石油エーテル、シンナー、石油ベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、フェノール類（フェノール、レゾルシノールなど）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、リン酸エステル類（トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェートなど）、アミド系のDMFその他DMSOなどを挙げることができる。好ましくはアルコール類、ケトン類、グリコール誘導体類、低級脂肪酸エステル類、ハロアルカン類、炭化水素類である。特に、水を混合使用する溶媒系においては、水と均一溶媒となるアルコール類、ケトン類、グリコール誘導体類の中から選ばれる溶媒であり、水不使用の場合の溶媒としては炭化水素類、ケトン類、低級脂肪酸エステル類、ハロアルカン類の使用が好ましい。

【0023】これらにより塗布液中での滑り剤の分散物の安定性、塗布性、得られる塗膜の平滑性、感材屑やゴミ等の付着防止、現像処理時のハジキ改良、耐傷性に優れるものである。なお、上記の有機溶媒は、同一もしくは異なる種類の溶媒と2種以上を混合して用いてもよい。本発明では、水と有機溶媒の混合溶媒系の均一溶液もしくは滑り剤の微細分散物として供給して塗布液とする。微細分散物は公知の分散技術、例えば、機械的な剪断力による分散、超音波分散、2液混合による析出法などにより得られる。分散物としては、平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下 $0.005\mu\text{m}$ 以上である。平均粒径を $0.005\mu\text{m}$ 以下にするためには、多量の分散剤を使用することが必要になるが、これは写真性に悪影響を及ぼす可能性がある。なお、水との混合溶媒の場合は、水が50Vol%以上であることが好ましい。

【0024】次に、本発明で用いる滑り剤分散粒子について更に詳細に記述する。本発明においては、一般式(1)の滑り剤と一般式(2)の分散剤からなる滑り剤分散粒子における両成分の構成比は特に限定されないが、25～99重量%の滑り剤と1～75重量%の分散剤から作成される滑り剤分散粒子を使用することが好ましい。これは、一般式(1)の滑り剤の含有量が多いほどその滑り剤分散粒子としての特性を最外層で発現するためである。したがって滑り剤分散粒子における一般式(2)の分散剤はできるだけその含有比が小さい方が好ましい。本発明で用いる滑り剤分散粒子は、予め分散される前にその化合物の融点の高いほうよりも更に高温で混合され、いわゆる熔融混合することが好ましい。そして、分散媒となる溶剤を同様に高温に加温しておき、この中に熔融混合物を添加し各種の分散方法にて微細分散化すればよい。なお、熔融混合物中に加温した溶剤を添加して分散・粒子化することも好ましい。また滑り剤または分散剤を溶解する非水系有機溶剤にこれらを溶解したのち、水の中で他の水溶解性の界面活性剤を利用して微細分散し、そのまま滑り剤の分散粒子として最外層

に添加してもよく、例えば非水系有機溶媒として酢酸エチルなどが好ましい。さらに有機溶剤を分散後に除去して滑り剤粒子分散物として利用することも有用である。この場合の優位点として、一般式(1)および一般式(2)の化合物の融点が 100°C 以上でも、低温度で有機溶剤中で溶解混合することができ、水系での高融点滑り剤分散粒子を作成できることである。ここで、一般式(1)および一般式(2)の融点は特に大きな制約を受けないが、傷付き特性に対して有効な融点としては、 50°C 以上 200°C 以下、さらに 60°C 以上が好ましく、特に 80°C 以上 150°C 以下が好ましい。溶剤としては、本発明の熱現像画像記録材料の作成にあたって環境にやさしい観点で、水が最も好ましい。したがって、融点 80°C の一般式(1)の滑り剤を使用する場合は、水の温度を 80°C 以上として分散する必要がある。

【0025】本発明では、画像形成層側の最外層に、滑り剤分散粒子を少なくとも1種含有する。その場合、一般式(1)で表される滑り剤は2種以上を、例えば一般式(1)で表わされる化合物を2種以上、あるいは一般式(1)で表わされる化合物とそれ以外の滑り剤との組み合わせ使用することができる。滑り剤分散粒子の塗設量は $2\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。好ましくは $5\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ であり、さらに好ましくは $5\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。一般式(1)の滑り剤と一般式(2)の分散剤からなる滑り剤分散粒子と、それ以外の滑り剤を併用する場合においても全塗設量は上記の範囲である。なお、一般式(1)で表される化合物とそれ以外の滑り剤の併用にあつては、一般式(1)で表される化合物は全滑り剤の50重量%以上が望ましい。特に70重量%以上が好ましい。

【0026】本発明で用いる滑り剤分散粒子を含有する最外層には、必要に応じてバインダーを使用してもよい。バインダーとしては、公知の化合物、例えば、各種ゼラチン類（アルカリ処理、酸処理、酵素処理、改質（フタル化、コハク化、トリメリット化など）、変性、特別な分子量分布等のゼラチンなど）、置換もしくは無置換のセルロース類、天然物のアラビアゴム、デキストランの親水性バインダーや通常有機溶媒に可溶で現像処理液など水に全くまたは殆んど不溶、かつ、フィルム形成性を有する疎水性バインダー、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルなどのホモもしくはコポリマー、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、エチルセルロース、セルロースナイトレート、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースプロピオネートなどのセルロース誘導体、さらにポリビニルアセタール、ポリビニルベンザール、ポリビニルホルマールなどのアセタール類などが挙げられる。これらは2種以上を混合使用してもよい。

【0027】本発明では、親水性バインダーとしてはゼ

ラチン類、置換もしくは無置換のセルロース誘導体、特に置換アルキルセルロース類が、疎水性バインダーとしてはセルロース誘導体の使用が好ましい。特にヒドロキシアルキル（アルキル基は炭素数が1～5）セルロース類、セルロースジアセテートの使用が好ましく、ヒドロキシアルキル（炭素数が2～4）セルロースの使用が好ましい。さらに本発明においては、滑り剤分散粒子を有する最外層のバインダーとして、水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したバインダーも好ましい。そして、水系での疎水性バインダーであるラテックスが特に好ましい。ラテックスは、分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明に好ましく用いるポリマーバインダーについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。ポリマーバインダーとしては通常の均一構造のポリマーのラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のポリマーのラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0028】本発明においてバインダーとして用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度(T_g)は種々の機器と接触するために膜強度、接着故障防止の観点から25℃～100℃のガラス転移温度が特に好ましい。ポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、二種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマ

ーでもよい。ポリマーの分子量は重量平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものはバインダーとしての力学強度が不十分であり、大きすぎるものは造膜性が悪く好ましくない。

【0029】本発明の熱現像画像記録材料のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーなど。またこのようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857x2(以上日本ゼオン(株)製)、VONCORT R3340、R3360、R3370、4280、2830、2210(以上大日本インキ化学(株)製)、ジュリマーET-410、530、SEK101-SEK301、FC30、FC35(以上日本純薬(株)製)、ポリゾールF410、AM200、AP50(以上昭和高分子(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40、VONDIC 1320NS(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C、LQ-618-1(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、430、435、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはNipol G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D5040、D5071(以上東亜合成(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上ブレンドして用いてもよい。

【0030】ポリマーラテックスのうちバインダーとしては、アクリル系、スチレン系、アクリル/スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられる。具体的にはアクリル樹脂系のVONCORT R3370、4280、Nipol Lx857、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のNipol G576、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。また、スチレン

／ブタジエン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはゴム系樹脂のLACSTAR3307B、Nipol Lx430、435が好ましく用いられる。バインダーには必要に応じて全バインダーの2.5wt%以下の範囲でポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。さらに好ましくは、親水性ポリマーの添加量は最外層の全バインダーの1.5wt%以下が好ましい。

【0031】本発明の熱現像画像記録材料の最外層用の全バインダー量は、 $0.1 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.2 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。親水性バインダーの使用に際しては、硬化剤を用いて水不溶もしくは難溶性にすることが望ましい。各種ゼラチン類の場合は、公知の硬化剤を使用することができる。これらは、例えば、前記RD307105、第X章の文献に記載されている化合物を使用することができる。ヒドロキシアシルアルキルセルロース類については、イソシアネート基を2つ以上有する多官能イソシアネート化合物の使用が好ましい。この様な硬化剤を使用することによって高分子量化し、親水性を減じて現像処理液等水に不溶もしくは難溶性となり、フィルム形成性を賦与することができる。最外層のバインダー使用量としては、塗設量が 8 g/m^2 以下が望ましく、さらに 6 g/m^2 好ましい。最も好ましいのは 5 g/m^2 以下 0.5 g/m^2 以上である。滑り剤含有層には、必要に応じてマット剤、塗布助剤、濡れ剤などを含有してもよい。

【0032】滑り剤含有層の塗布は、公知の塗布方式、例えば、エアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビア、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストルージョン等の塗布方式を利用して塗設することができる。滑り剤分散粒子を含有する最外層の滑り性は、動摩擦係数が 0.35 以下 0.05 以上が好ましく更に好ましくは 0.3 以下であり、特に好ましくは 0.25 以下である。なお、動摩擦係数を 0.05 以上としたのは、それより小さくするのは製造上安定に作るのが困難だからである。ここで動摩擦係数の評価にあたっては、 25°C 、 $60\% \text{RH}$ の環境下で、 100 g の荷重をかけた直径 5 mm のステンレス硬球を 60 mm/秒 のスピードで、滑り剤を含有する最外層表面との動摩擦を測定したものである。乾燥温度は写真性、膜質などの特性に影響を与えなければ特に限定はなく、例えば $25 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で実施される。この場合、融点の低い滑り剤分散粒子を用いた場合は、それよりも高い乾燥温度で一度溶解し冷却により再度固化することがある。この現象をヘイズ低下の目的で積極的に利用することも行われる。

【0033】本発明の好ましい態様では、最外層にフッ素含有界面活性剤を含有する。以下、本発明で好ましく用いられるフッ素含有界面活性剤について説明する。フッ素系界面活性剤はその特異な特性から好ましく用いられ、特に少量添加で塗布液の表面張力を低下させ塗布性能に優れ面状も良好であること、更にフッ素基による帯電列上で負帯電性を示すことから帯電防止に利用できる点である。本発明に好ましく使用されるフッ素含有界面活性剤は下記一般式(3)で表される。

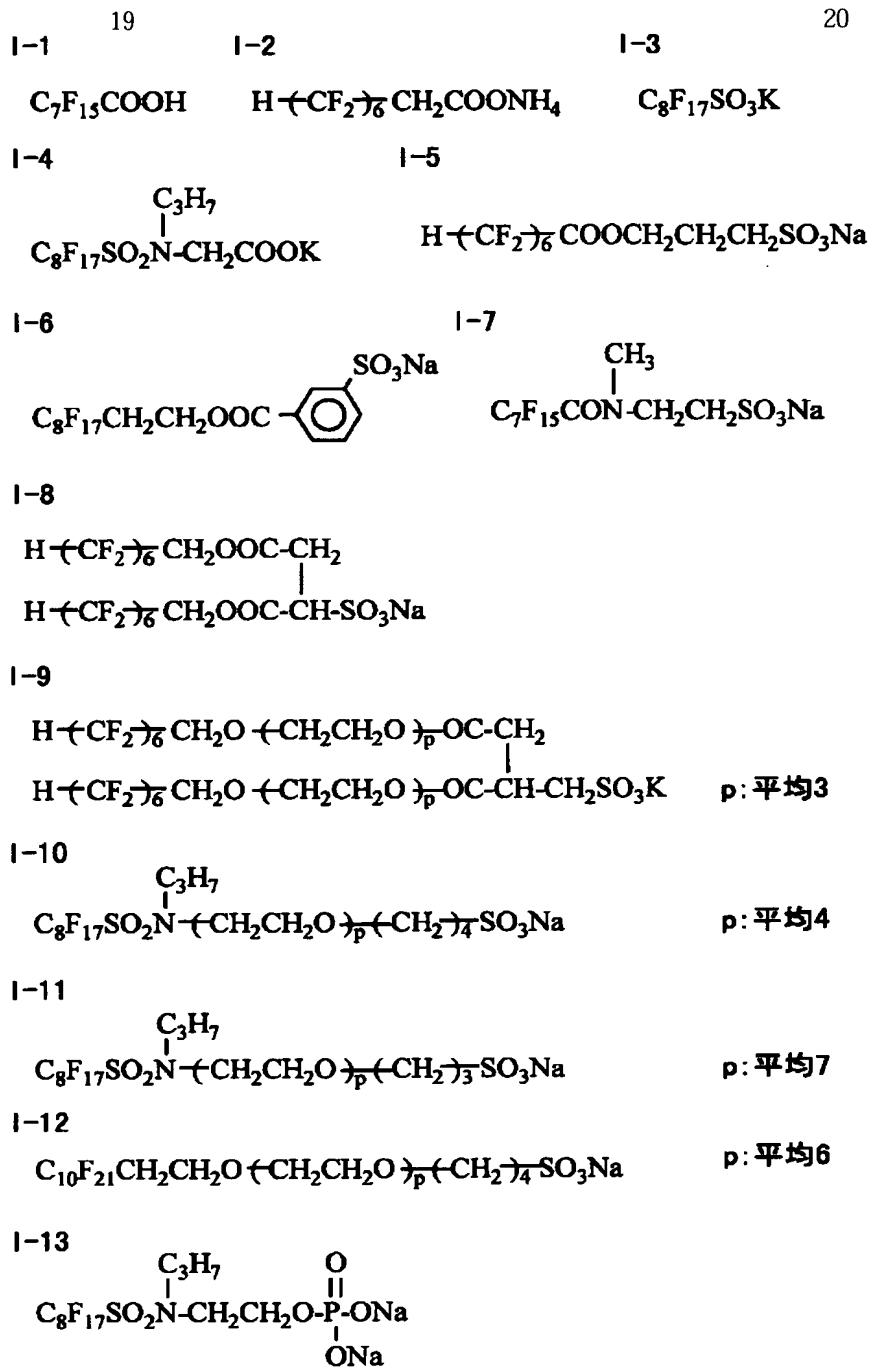
一般式(3) $\text{Rf}-\text{A}-\text{X}$

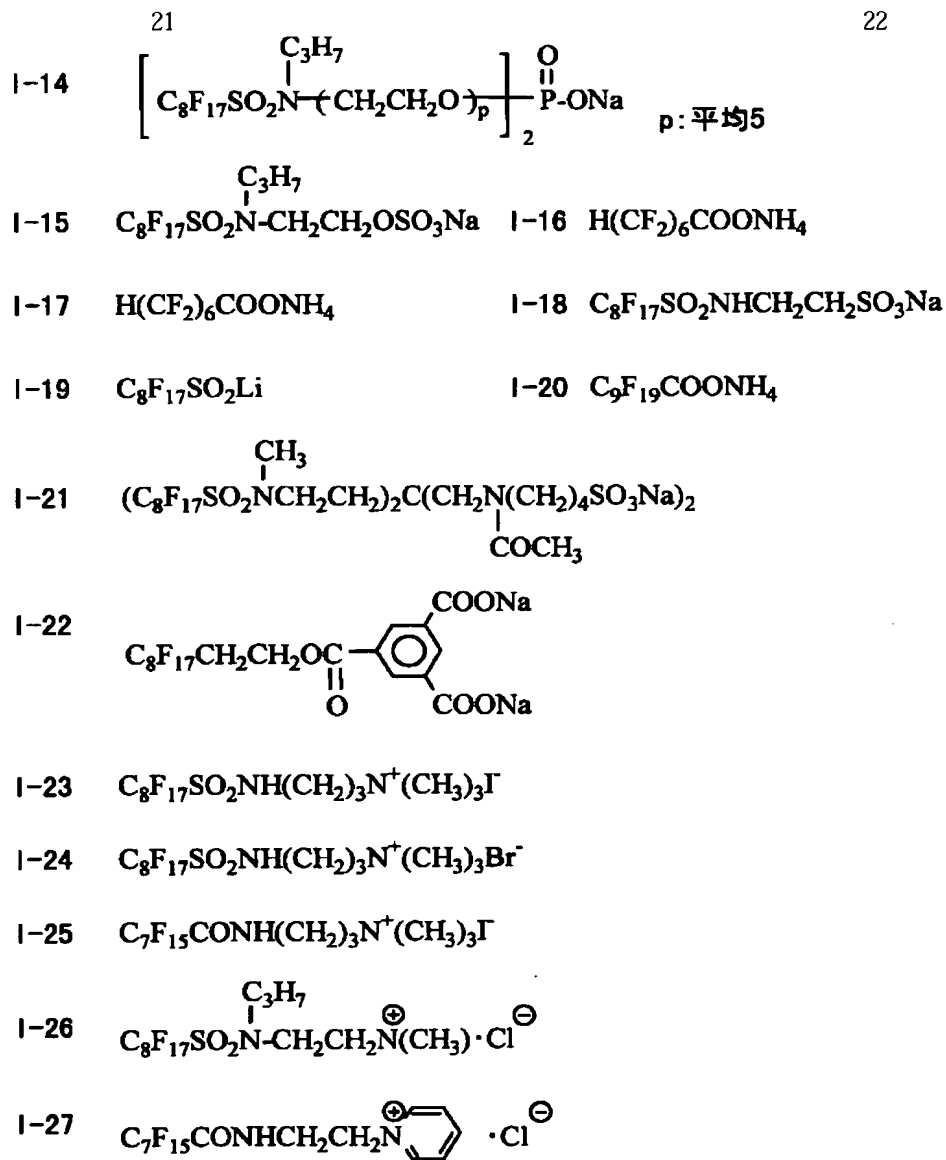
式中Rfは少なくとも3個、好ましくは7個以上のフッ素原子を含有する部分フッ素化又は全フッ素化された置換、無置換のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表わす。Aは二価の連結基または単結合を表わし、Xは水溶性基を表わす。Aは、好ましくはアルキレン基、アリーレン基又はそれらの複合基を表わし、これは酸素、エステル基、アミド基、スルホニル基、硫黄の如き異種原子で中断された二価の置換、無置換の連結基であっても良い。

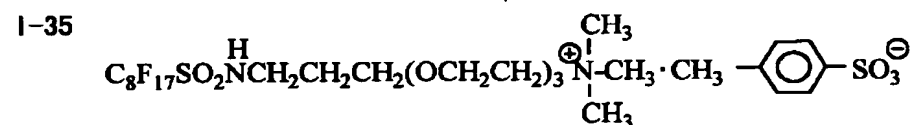
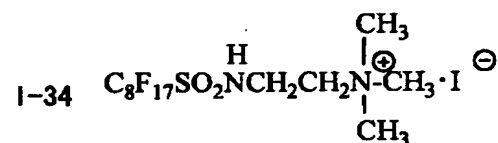
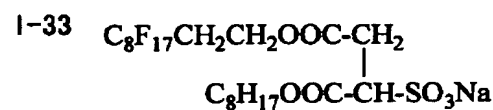
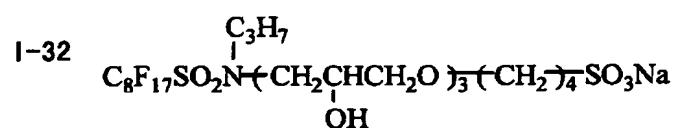
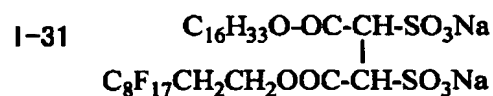
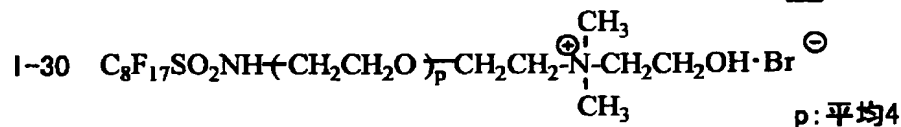
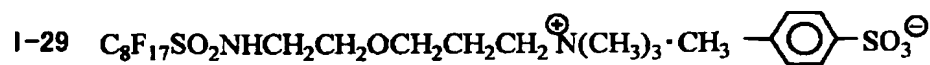
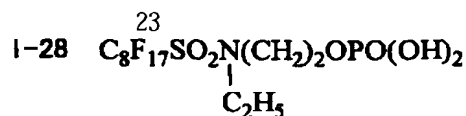
【0034】Xは親水性基であり、例えば一般式 $-(\text{T}-\text{O})_j-\text{R}_n$ のポリオキシアルキレン基(ここでTは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ を表わし、jはポリオキシアルキレン基の平均重合度を表わし、 $1 \sim 50$ の数である。又 R_n は置換、無置換のアルキル基、アリール基を表わす)で表わされるノニオン基、親水性ペタイン基、例えば $-\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{Alk}-\text{COO}-$ 及び $-\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{Alk}-\text{SO}_3-$ (式中Alkは炭素数 $1 \sim 5$ の低級アルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンを表わし、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 $1 \sim 12$ の置換、無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、例えばメチル基、エチル基、ベンジル基等を表わす)および親水性カチオン基、例えば $-\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^6)(\text{R}^7) \cdot \text{Y}-$ (式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は前記 R^5 と同義であり、Y-は無機もしくは有機の陰イオンを表わし、ヒドロキシ基、ハロゲン基、硫酸基、炭酸基、過塩素酸基、有機カルボン酸基、有機スルホン酸基、有機硫酸基等を表わす)であり、および好ましくは親水性アニオン基、例えば $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})(\text{O}-\text{A}-\text{Rf})$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})(\text{O}-\text{A}-\text{Rf})$ 等が挙げられる。ここでMは無機又は有機の陽イオンを表わし、好ましくは水素原子、アルカリ金属(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ など)、アルカリ土類金属(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} など)、炭素数 $0 \sim 18$ のアンモニウム、低級アルキルアミン等である。A及びRfは前記と同義である。本発明で用いることができる代表的なフッ素含有界面活性剤の具体例を以下に示す。

【0035】

【化4】

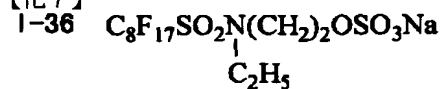






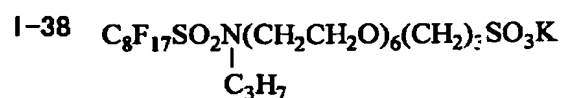
【0038】

【化7】



30 【0039】

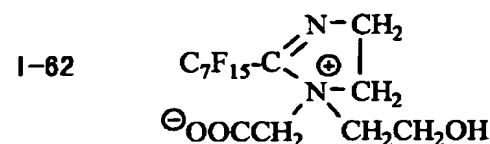
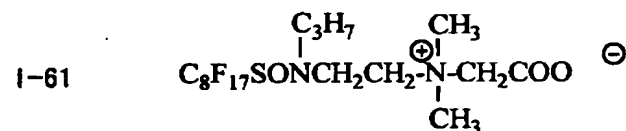
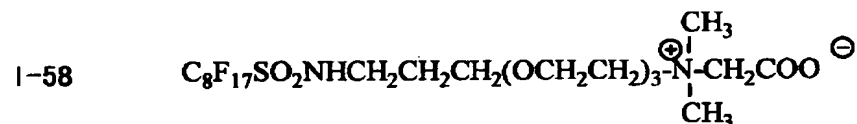
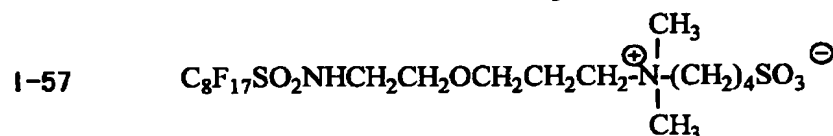
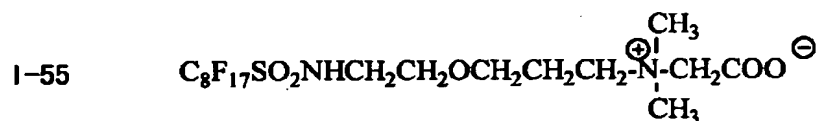
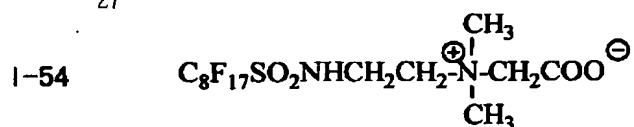
【化8】



40



- 25
I-41 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{CH}_3$
- I-42 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{C}_6\text{H}_{13}$
- I-43 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{C}_8\text{H}_{17}$
- I-44, 45 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_6\text{F}_{11}$ $\left(\begin{array}{l} \text{I-44} \\ \bar{n}=22, \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{I-45} \\ \bar{n}=35 \end{array} \right)$
- I-46 $\text{H}\cdot(\text{CF}_2)_8\text{-CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$
- I-47 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$
- I-48 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$
- I-49 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$
- I-50 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$
- I-51 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$
- I-52 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH}_3$
- I-53 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$

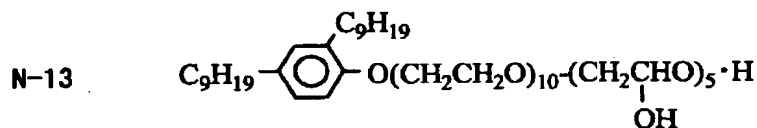
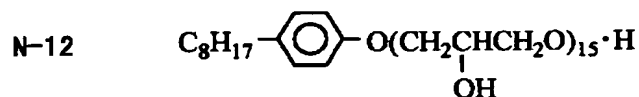
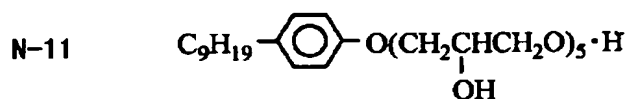
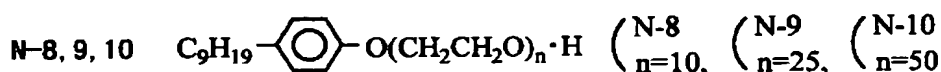
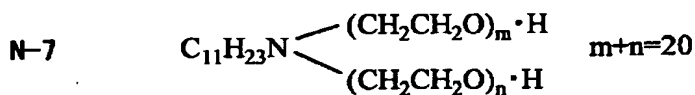
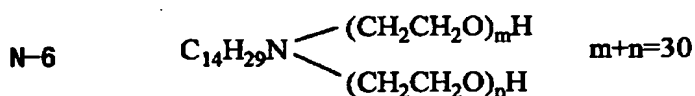
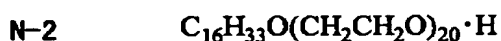
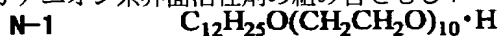


【0041】本発明においては、フッ素含有界面活性剤の塗設量は、 1m^2 当り 250mg 以下 0.01mg 以上である。好ましくは 100mg 以下 0.1mg 以上であり、より好ましくは 50mg 以下 0.5mg の範囲である。フッ素含有界面活性剤に用いられる溶媒としては、水や先に記載した通常の有機溶媒を適宜選択し、使用することができる。好ましくはアルコール類、ケトン類、グリコール誘導体類、低級脂肪酸エステル類、ハロアルカン類、炭化水素類である。特に好ましくは、水を混合使用する溶媒系においては、水と混和して均一溶媒となるアルコール類、ケトン類、グリコール誘導体類の中から選ばれる溶媒であり、水不使用の場合の溶媒としてはアルコール

類、ケトン類、低級脂肪酸エステル類、ハロアルカン類、炭化水素類である。上記の有機溶媒は、同一もしくは異なる種類の溶媒を 2 種以上混合して用いることはなんら差し支えない。また水-有機溶媒の混合溶媒として使用する場合のその混合比は任意にとることができ、特に制限はない。

【0042】滑り剤分散粒子の含有層である最外層の塗布方式は、前記 RD307105、第 XV 章に記載されている。例えば、先に挙げた塗布方式のエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビア、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン

等を挙げることができる。本発明では、上記のフッ素含有界面活性剤と組み合わせて非フッ素含有界面活性剤を用いることも好ましく、カチオン系、アニオン系、ベタイン系、ノニオン系非フッ素含有界面活性剤をいずれも使用することができる。好ましくはカチオン系、アニオン系およびノニオン系である。フッ素含有界面活性剤と非フッ素含有界面活性剤の組み合わせは、フッ素含有界面活性剤としてアニオン系、カチオン系およびノニオン系の3種と非フッ素含有界面活性剤として同じくカチオン系、アニオン系およびノニオン系3種のそれぞれから少なくとも1種を任意に選択して数字上の組み合わせ可能な場合のすべてを使用できるが、好ましくはフッ素含有界面活性剤と非フッ素含有界面活性剤のいずれか一方がカチオン系で他方がアニオン系界面活性剤の組み合わせもし*



【0044】

*くはそれにノニオン系界面活性剤が加わった組み合わせ使用である。特にカチオン系界面活性剤がフッ素含有界面活性剤であってアニオン系界面活性剤が非フッ素含有界面活性剤の組み合わせ、またはこれにノニオン系フッ素含有もしくは非フッ素含有界面活性剤の組み合わせ使用である。これは、帯電列的に負帯電性を有するフッ素系界面活性剤と正帯電性を有する非フッ素系界面活性剤を最適用量使用して、帯電列を調整し接触する相手材質との発電性を小さくすることで、本発明で好ましく用いられるものである。以下に非フッ素含有界面活性剤の代表的な化合物例を挙げる。

【0043】

【化10】

【化11】

- 31
N-14 ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル (n=20)
N-15 ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル (n=15)
N-16 ポリオキシエチレンソルビタントリステアリン酸エステル (n=30)
N-17 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\cdot\text{H}$
N-18 $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$
N-19 ソルビタンモノラウレート
N-20 グリセリルモノオレエート

32

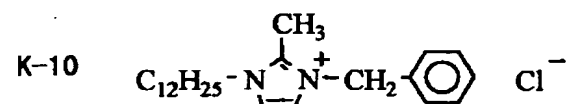
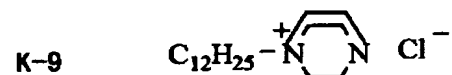
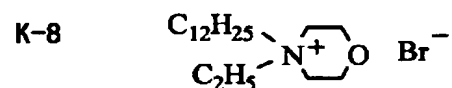
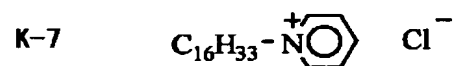
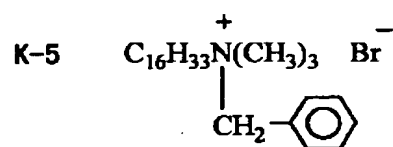
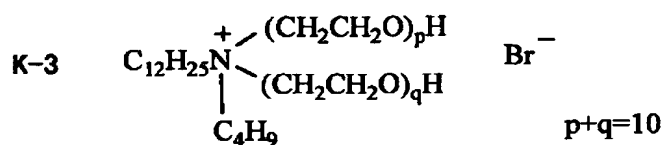
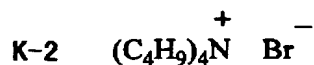
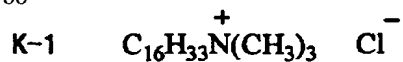
【0045】

* * 【化12】

- A-1 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
A-2 $t\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$
A-3 $(\text{C}_4\text{H}_9)_n-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{SO}_3\text{Na} \quad n \cong 2$
A-4 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_n-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{SO}_3\text{Na} \quad n \cong 3$
A-5 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$
A-6 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{Na} \quad (60\%)$
 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \quad (40\%)$ 混合物
A-7 $\text{NaO}_3\text{S}-\underset{\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
A-8 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}-\text{ONa}$
A-9 $\left[\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10} \right]_n \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}(\text{ONa})_{3-n}$
 $n=1, 2 (\text{混合物})$
A-10 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$

【0046】

【化13】



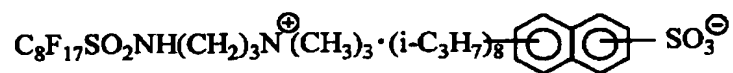
【0047】フッ素含有界面活性剤と併用する非フッ素含有界面活性剤の使用量は、 1m^2 当り 200mg 以下である。好ましくは 100mg 以下である。特に好ましくは 50mg 以下 1mg 以上である。非フッ素含有界面活性剤を全く使用しない場合も含まれ、その全塗設量は上記に同じである。非フッ素含有界面活性剤はフッ素含有界面活性剤と併用されるので溶媒等は、前記フッ素含有界面活

性剤に同じである。なお、前記組み合わせ使用におけるカチオン系界面活性剤／アニオン系界面活性剤のモル比は 0.01～100 の範囲である。好ましくは 0.1～10 である。より好ましくは 0.2～2 の範囲である。イオンコンプレックスの代表的な具体例を下記に示す。

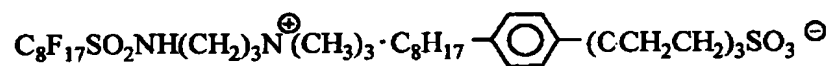
【0048】

【化14】

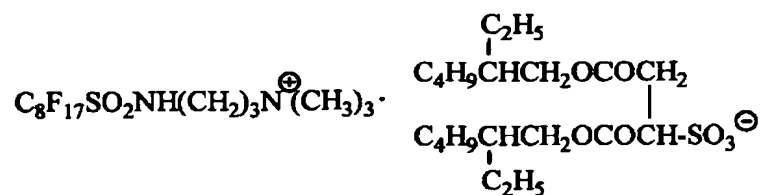
IC-1



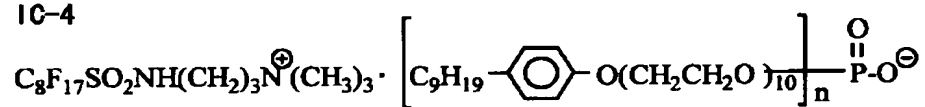
IC-2



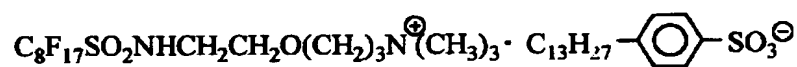
IC-3



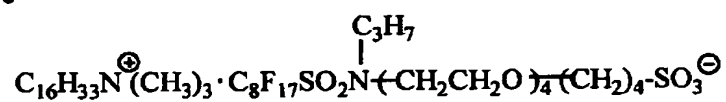
IC-4



IC-5

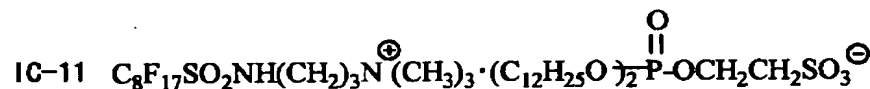
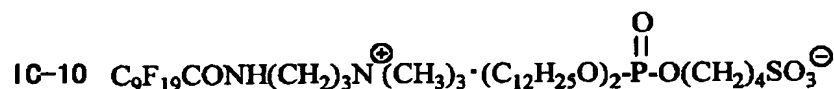
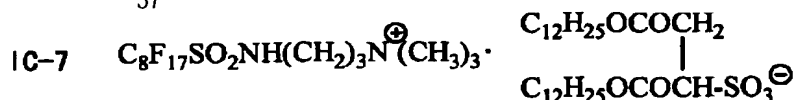


IC-6

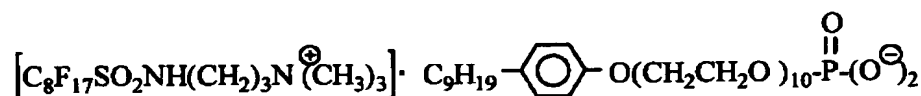


37

38



IC-13



【0050】本発明においては、導電性帯電防止剤からなる帯電防止層が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、特に制限はなく、有機物でもよくまた無機化合物でもよい。有機物の場合は、アニオン、カチオン、ノニオンのいずれでもよく低分子化合物でも高分子化合物でもいづれでも良い。有機化合物の場合は、高分子ポリマーが好ましく、たとえばアニオン性高分子電解質としてはカルボン酸及びその塩、スルホン酸塩を含む高分子で、例えば特開昭48-22017号、特公昭46-24159号、特開昭51-30725号、特開昭51-129216号、特開昭55-95942号に記載されているような高分子である。また、カチオン性高分子としては例えば特開昭49-121523号、特開昭48-91165号、特公昭49-24582号に記載されているようなものがある。また低分子化合物としてのイオン性界面活性剤もアニオン性とカチオン性とがあり、例えば特開昭49-85826号、特開昭49-33630号、米国特許第2,992,108号、米国特許第3,206,312号、特開昭48-87826号、特公昭49-11567号、特公昭49-11568号、特開昭55-70837号などに記載されているような化合物を挙げることができる。

【0051】また無機導電性材料による帯電防止層は非常に有用であり、その中でも帯電防止剤として好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、

O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子であり、それらは結晶性でもゾル状のものでもよい。さらにまた、導電性カーボン粒子でもよい。本発明に使用される導電性の結晶性またはゾル状金属酸化物又はその複合酸化物の微粒子は、その体積抵抗率が10⁷Ω-cm以下、より好ましくは10⁵Ω-cm以下であり、特に好ましくは10²Ω-cm以下である。その形状は特に限定されず、球状、棒状、針状、鱗片状あるいは板状など種々挙げることができる。さらにまた中空状でもよくカーボンナノファイバーなる素材が該当する。その一次粒子サイズは0.0005~2μm、特に0.001~1μmであることが望ましい。更に効率良く導電性を与えるために、一次微粒子を一部凝集(2~10000個の凝集体など)させて、0.01~0.5μmにした導電性の結晶性あるいはゾル状の酸化物又はその複合酸化物の微粒子やフィラーの集合体を用いることが好ましい。なお、これらの導電性粒子はその結晶子サイズと粒子のサイズとの関係は特に限定されず、結晶性の高い場合は結晶子サイズと粒子サイズとの比は1/1であり、結晶性が低くアモルファスの場合はその比は1/2000も有り得る。これらを用いて帯電防止層を作製する場合に到達する導電性としては、好ましくは生、熱現像処理後共にその電気抵抗が10¹²Ω以下であ

30

40

50

り、より好ましくは $10^{10} \Omega$ 以下、特に好ましいのは電気抵抗が $10^{9.5} \Omega$ 以下である。表記の導電性帯電防止層の位置は特に限定されず、バック側だけでなく乳剤側の少なくとも一層にあれば良い。さらに最表面でも内部でもよく特に限定されない。

【0052】特に本発明で用いる導電性材料では導電性アンチモン含有酸化錫微粉末が有用であり、それらは市販品として容易に入手でき、球形や針状の素材がある。特にこの中で有用な針状導電性アンチモン含有酸化錫粉末について詳細に記す。これは、少なくとも一方に短軸平均粒子径が $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ であり長軸平均粒子径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であってアスペクト比が 3 以上であつて比抵抗が $1 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である針状導電性アンチモン含有酸化錫粉末する層を有することを特徴とし、以下に詳細に記す。ここで、針状とは、その物性値の範囲内において針状のもののほかに、繊維状、柱状、棒状、鱗片状、その他類似状のものも包含される。本発明で用いる針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末状粉末は、基体粒子としての針状酸化錫の表面に含水アンチモンを沈着した後、焼成することにより得ることが出来る。また、あらかじめ酸化錫を作成する段階で酸化アンチモンを含有させることでも作成できる。本発明で用いる針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末は、その作成方法において特に限定されないが、これらの作成方法は例えば特開平 9-12314 号、同 8-23122 号、同 8-21744 号、同 8-21744 号、US-5575957 号、EP-719730 号、特開昭 56-120519 号、同 62-158199 号などの詳細に記載されている。

【0053】本発明において好ましく用いられる針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末は、少なくとも一方に短軸平均粒子径が $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ であり長軸平均粒子径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であってアスペクト比が 3 以上であつて比抵抗が $1 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるが、好ましくは短軸平均粒子径が $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり更に好ましくは $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であり、長軸平均粒子径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり特に好ましくは $0.1 \sim 3$ である。短軸平均粒子径と長軸平均粒子径のアスペクト比が 3 以上であるが、好ましくは 5 以上特に好ましくは 7 以上である。又、針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末状の比抵抗は、 $1 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり好ましくは $500 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下特に好ましくは $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。更に効率良く導電性を与えるために、一次微粒子を一部凝集させて $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ にした針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末状の凝集体を用いることが好ましい。また、これらを用いて帯電防止層を作製する場合に到達する導電性としては、好ましくはその電気抵抗が $10^{12} \Omega$ 以下であり、より好ましくは $10^{10} \Omega$ 以下、特に好ましいのは電気抵抗が $10^{9.5} \Omega$ 以下である。

【0054】次に、導電性材料が好ましく用いられるバインダーについて記す。本発明に用いられるバインダーは従来、各種の結合剤として使用されている公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（蛋白質、セルロース誘導体、糖誘導体など）およびこれらの混合物を使用することができる。好ましい上記樹脂の T_g は $-40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量は 0.2 万 ~ 100 万、好ましくは 0.5 万 ~ 30 万である。上記熱可塑性樹脂としては、ビニル系共重合体、ニトロセルロース、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネート、セルロースドデカノエート樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ブタジエンアクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂を挙げることができる。

【0055】以上列挙のバインダーは単独または数種混合で使用され、クロロシアヌル酸系、ビニルスルホン系、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の公知の架橋剤、および／あるいは放射線硬化型ビニル系モノマーを添加して硬化処理することができる。イソシアネート系架橋剤としてはイソシアネート基を 2 個以上有するポリイソシアネート化合物で、たとえばトリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート 3 mol とトリメチロールプロパン 1 mol の反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネート、などがあげられる。また、エポキシ系としては、ネオペンチルアルコールトリグリシジル、ペンタエリスリトールテトラグリシジル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジル、グリセリントリグリシジルなどを挙げることが出来る。

【0056】また、導電性化合物を有する層に親水性バインダーも使用できる。使用する親水性バインダーとしては、リサーチ・ディスクロージャー No. 17643、26 頁、および同 No. 18716、651 頁に記載されており、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示されている。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導

体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中で最も好ましいのはゼラチンであり、アルカリ処理や酸処理ゼラチンが挙げられ、その中に残存する塩類については特に限定されないが、好ましくはカルシウムが 3000 ppm 以下より好ましくは 2000 ppm 以下であり、特に 1000 ppm が好ましく 500 ppm 以下が更に好ましい。

【0057】前述の導電性アンチモン含有酸化錫微粉末を上記バインダー中に分散する方法は、例えば特開平 6-35092 の他、種々の公知の手段が可能であるが、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく、ニーダーとピン型ミル、もしくはニーダーとアニュラー型ミルの併用も好ましい。ニーダーとしては、開放型（オープン）、密閉型、連続型などがあり、その他 3 本ロールミル、ラボプラストミル等の混練機も用いられる。また、分散に際して特開平 5-088283 記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。導電性帯電防止剤の含有量としては、 $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、特に好ましくは $10 \sim 350 \text{ mg/m}^2$ である。また、バインダーの量は $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、特に $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。導電性の結晶性あるいはゾル状酸化物又はその複合酸化物の微粒子とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。導電層は、画像材料の少なくとも片面に設けられ、塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。導電層を塗布する方法としてはエアードクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、ディップコート、バーコート、エクストリュージョンコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は朝倉書店発行の「コーティング工学」253頁～277頁（昭和 46. 3. 20. 発行）に詳細に記載されている。

【0058】次に本発明において好ましく用いられる塩化ビニリデン下塗り層について記述する。本発明の熱現像画像記録材料は、熱現像処理によって画像を形成するものであり、その現像温度は 80°C 以上 140°C 以下である。この場合の熱現像処理における加熱には、画像形成のための加熱のみならず、処理ムラの抑制などを目的とした予備加熱なども包含される。従って、現像は一定温度で行うものであってもよく、一定温度での加熱の

ちにこれより高い温度で加熱を行うような多段階加熱であってもよい。このような熱現像画像記録材料において、塩化ビニリデン共重合体を含有する $0.3 \mu\text{m}$ 以上の厚さ（片面当たりの合計厚）の下塗り層で両面を被覆した支持体を用いることによって、熱現像後の経時による寸法変化を防止することができる。そして、熱現像時に発生しやすいシワの発生をなくすることが可能であり、かつ熱現像に伴う寸法変化を抑えることが可能であるため、上記の熱現像後の経時による寸法変化は極めて小さいものとなることも大きな優位な技術である。特に、本発明では、二軸延伸したポリエステル支持体が好ましく用いられるが、このような支持体では、好ましくは下塗り層を設けた後に熱処理を施すことによって、支持体自体の加熱による寸法変化やベコの発生が抑えられる。したがって、熱処理した後のポリエステル支持体を用いると、熱現像画像記録材料の熱現像時のシワの発生がなくなり、熱現像前後の寸法変化が小さくなる。そのためには、本発明で好ましく用いられるポリエステル支持体を、熱処理、好ましくは塩化ビニリデンを含有する下塗り層を設けた後に 130°C 以上 185°C 以下の温度で熱処理を行う。

【0059】これに対し、本発明と異なり、支持体の両面を被覆する下塗り層に塩化ビニリデン共重合体以外の重合体（例えばスチレン-ブタジエン系共重合体）のみを用いると、熱現像後の経時による寸法変化を抑えることができない。また、この塩化ビニリデン共重合体下塗り層の厚さ（片面当たりの合計厚）が $0.3 \mu\text{m}$ 未満となっても熱現像後の経時による寸法変化は抑えられなくなる。本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体は、70～99.9重量%、より好ましくは85～99重量%の塩化ビニリデン単量体と0.1～5重量%、より好ましくは0.2～3重量%のカルボキシル基含有ビニル単量体を含有する共重合体であることが好ましい。本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体組成について詳細に記載する。塩化ビニリデン共重合体に用いられるカルボキシル基含有ビニル単量体とは分子内に1つ以上のカルボキシル基を有するビニル単量体で、具体例としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体には塩化ビニリデン単量体、カルボキシル基含有単量体以外にこれらと共重合可能な単量体の繰り返し単位を含有させてもよい。これら共重合可能な単量体の具体例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリルアミド、スチレン等を挙げることができる。これらの共重合可能な単量体は単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0060】本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体の

分子量は、重量平均分子量で45000以下、さらには10000以上45000以下が好ましい。分子量が大きくなると塩化ビニリデン共重合体層とポリエステル等の支持体層との接着性が悪化してしまう。本発明で用いる場合、塩化ビニリデン共重合体は有機溶媒に溶かした形態でも、ラテックスの水分散物の形態でもどちらでも良いが、ラテックスの水分散物の形態の方が好ましい。この場合、均一構造のポリマー粒子のラテックスであってもコア部とシェル部で組成の異なったいわゆるコア-シェル構造のポリマー粒子のラテックスでもよい。ラテックス中のポリマー粒子の粒径等については、後述の画像形成層や保護層のバインダーに用いられるものと同様である。塩化ビニリデン共重合体の単量体単位の配列については限定されず、周期、ランダム、ブロック等のいずれであってもよい。塩化ビニリデン共重合体の具体例として以下のものを挙げるができる。ただし()内の数字は重量比を表す。また平均分子量は重量平均分子量を表す。

【0061】V-1 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：アクリル酸 (90：9：1) のラテックス (平均分子量42000)

V-2 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (87：4：4：4：1) のラテックス (平均分子量40000)

V-3 塩化ビニリデン：メチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート：メタクリル酸 (90：6：2：2) のラテックス (平均分子量38000)

V-4 塩化ビニリデン：エチルメタクリレート：2-ヒドロキシエチルメタクリレート：アクリル酸 (90：8：1.5：0.5) のラテックス (平均分子量44000)

V-5 コアシェルタイプのラテックス (コア部90重量%、シェル部10重量%)

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸 (93：3：3：0.9：0.1)

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸 (88：3：3：3：3) (平均分子量38000)

V-6 コアシェルタイプのラテックス (コア部70重量%、シェル部30重量%)

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (92.5：3：3：1：0.5)

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (90：3：3：1：3) (平均分子量20000)

【0062】塩化ビニリデン共重合体は単独で用いても2種以上併用してもよい。下塗り層としての塩化ビニリデン共重合体層は、下塗り層のどの層でもよく特に限定されない。しかし中でも、支持体に直接設けられる下塗り層第1層として設けることが好ましく、通常は片面ご

とに1層ずつ設けられるが、場合によっては2層以上設けてもよい。2層以上の多層構成とするときは、塩化ビニリデン共重合体量が合計で本明細書で特定した範囲となるようにすればよい。塩化ビニリデン共重合体層の厚さは、塗布面状を良好のものとするために、好ましくは0.3 μm 以上4 μm 以下、より好ましくは0.6 μm 以上3 μm 以下、更に好ましくは1.0 μm 以上2 μm 以下の範囲である。

【0063】本発明の熱現像画像記録材料は、好ましくは、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層で両面が被覆されたポリエステル支持体上に有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層を有し、画像形成層上には少なくとも1層の保護層が設けられている。また、本発明の熱現像画像記録材料は、支持体に対して、画像形成層を反対側に少なくとも1層のバック層を有することが好ましく、画像形成層、保護層、そしてバック層を有するときはバック層のバインダーとして、合成ポリマーや天然ポリマーが用いられ、それらは疎水性でもよく親水性でもよい。また、このような層には塩化ビニリデン共重合体のほか、架橋剤やマツト剤などを含有させてもよい。

【0064】本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、などのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリカーボネートなどを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート (PET) は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで60~200 μm であることが好ましい。本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130~185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。このような熱緩和処理は温度範囲内の一定温度で実施してもよく、昇温しながら実施してもよい。

【0065】支持体の熱処理はロール状で実施してもよく、ウェブ状で搬送しながら実施してもよい。ウェブ状で搬送しながら実施する場合、熱処理時の支持体の搬送張力は比較的低い方が好ましく、具体的には7 kg/cm²以下、特に4.2 kg/cm²以下にすることが好ましい。このときの搬送張力の下限には特に制限はないが0.5 kg/cm²程度である。このような熱処理は、支持体に対する画像形成層やバック層の接着性を向上させるための処理、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層の設け層等を施した後に行うことが好ましい。熱処理後における支持体の120℃30秒加熱による熱収縮率は縦方向 (MD) が-0.03%~+0.01%、横方向 (TD) が0~0.04%であることが好ましい。支持

体は必要に応じて塩化ビニリデン共重合体層のほか、SBR、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。これらの下塗り層は多層構成としてもよく、また支持体に対して片面または両面に設けてもよく、これら下塗り層の少なくとも一層を導電層とすることができる。下塗り層の一般的厚み（1層当たり）は0.01～5 μm 、より好ましくは0.05～1 μm であってよく、導電層とするときの厚みは0.01～1 μm 、より好ましくは0.03～0.8 μm である。

【0066】次に、画像形成層や中間層、バック層、バック保護層等のバインダーについて説明する。本発明で用いるバインダーに好ましく用いるポリマーバインダーは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。ポリマーバインダーとしては通常の均一構造のポリマーのラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のポリマーのラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0067】本発明においてバインダーとして用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい温度範囲が異なる。保護層、バック層は種々の機器と接触するために膜強度、接着故障防止の観点から25℃～100℃のガラス転移温度が特に好ましく、画像形成層は熱現像時に写真用素材の拡散を促し、高Dmax、低カブリなど良好な写真性を得るために-3.0℃～70℃のガラス転移温度が好ましく、特に好ましくはガラス転移温度が0℃～50℃である。ポリマーラテックスの最低造膜温度（MFT）は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」に記載されている。

【0068】本発明においてポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマー

でも良いし、二種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は重量平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものはバインダーとしての力学強度が不十分であり、大きすぎるものは造膜性が悪く好ましくない。

【0069】本発明の熱現像画像記録材料のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーなど。またこのようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857、857x2（以上日本ゼオン（株）製）、VONCORT R3340、R3360、R3370、4280、2830、2210（以上大日本インキ化学（株）製）、ジュリマーET-410、530、SEK101-SEK301、FC30、FC35（以上日本純薬（株）製）、ポリゾールF410、AM200、AP50（以上昭和高分子（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40、VONDIC 1320NS（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としてはACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C、LQ-618-1（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、430、435、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはNipol G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513（以上旭化成工業（株）製）、アロンD7020、D5040、D5071（以上東亜合成（株）製）など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げる事ができる。これらポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上ブレンドして用いてもよい。

【0070】ポリマーラテックスのうち中間層や保護層用のバインダーとしては、アクリル系、スチレン系、アクリル/スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられる。具体的にはアクリル樹脂系のVONCORT R3370、4280、Nipol Lx857、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレン/

アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のNipol G576、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。また画像形成層用のバインダーとしてはスチレン／ブタジエン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはゴム系樹脂のLACSTAR3307B、Nipol Lx430、435が好ましく用いられる。バック層用のバインダーとしては、アクリル系、オレフィン系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のジュリマーET-410、セビアンA-4635、ポリゾールF410など、オレフィン樹脂系のケミパールS120、塩化ビニリデン系のL502、アロンD7020などが好ましい。本発明で用いるバインダーには必要に応じて全バインダーの20wt%以下の範囲でポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これら親水性ポリマーの添加量は保護層、画像形成層の全バインダーの10wt%以下が好ましい。

【0071】本発明の熱現像画像記録材料における写真構成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60wt%以上が水であることをいう。塗布液の溶媒の水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、オキシエチルフェニルエーテルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。保護層用の全バインダー量は $0.1 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.2 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。画像形成層用の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1.0 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。バック層用の全バインダー量は $0.01 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。それぞれの層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。これらの各層は、2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを主に用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場合の最外層でない層を指し、少なくとも1層が好ましい。また、バック層は支持体のバック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0072】本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPi標準法T479により容易に求めることができる。本発明の熱現像

画像記録材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度は、2000秒以下であり、より好ましくは10秒～2000秒である。熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面の最外層表面およびその反対面の最外層表面のベック平滑度は、前記両面の層に含有させるマツト剤と称される微粒子の平均粒径および添加量を種々変化させることによってコントロールすることができる。マツト剤は画像形成層を有する面においては支持体から最も離れた最外層となる保護層に含有させることが好ましく、その反対側においては、最外層または最外層でないバック層に含有させることが好ましい。

【0073】本発明において好ましいマツト剤の平均粒径は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは1から $10 \mu\text{m}$ である。本発明において好ましいマツト剤の添加量は、 $5 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、特に $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。本発明に用いられるマツト剤は、写真的諸特性に悪影響を及ぼさない固体粒子であれば、どのようなものでもよい。無機系のマツト剤としては、二酸化ケイ素、チタンおよびアルミニウムの酸化物、亜鉛およびカルシウムの炭酸塩、バリウムおよびカルシウムの硫酸塩、カルシウムおよびアルミニウムのケイ酸塩など、有機系のマツト剤としては、セルロースエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリジビニルベンゼンおよびこれらのコポリマーなどの有機重合体のマツト剤が挙げられる。本発明では、特開平3-109542号公報2頁左下欄8行目～3頁右上欄4行目に記載された多孔性のマツト剤、特開平4-127142号公報3頁右上欄7行目～5頁右下欄4行に記載されたアルカリで表面修飾したマツト剤、特開平6-118542号公報の段落番号「0005」から「0026」に記載された有機重合体のマツト剤を用いることがより好ましい。また、これらのマツト剤を2種以上併用してもよい。例えば、無機系のマツト剤と有機系のマツト剤の併用、多孔性のマツト剤と非多孔性のマツト剤の併用、不定形のマツト剤と球形のマツト剤の併用、平均粒径の異なるマツト剤の併用(例えば特開平6-118542号に記載されている平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 以上のマツト剤と平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下のマツト剤の併用)などがある。マツト剤の含有層は最外層中でもよく、その下層あるいは画像形成層でもよい。マツト剤により形成される表面粗さは、表面からの突起部の平均高さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $7 \mu\text{m}$ 以下である。

【0074】本発明の熱現像画像記録材料は、好ましくは感光性ハロゲン化銀を含む。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀のいずれでもよい。また、粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。本発明における感光性ハロゲン化銀の形成

方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20 μm 以下、より好ましくは0.01 μm 以上0.15 μm 以下、更に好ましくは0.02 μm 以上0.12 μm 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0075】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0076】感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族（第7族~第10族）の金属または金属錯体を含有することが好ましい。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10nモルの範囲が好ましく、10nモルから100 μmol の範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。ハロゲン化銀乳剤は化学増感さ

れることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせで用いられる。組み合わせで使用する場合に、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。本発明に用いられる硫黄増感法は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-2} モルであり、より好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-3} モルである。

【0077】ハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機のハロゲン化物でハロゲン化するいわゆるハライドーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-プロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。

【0078】ハライドーションする際のハロゲン化物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1nモル~500nモルが好ましく、10nモル~250nモルがさらに好ましい。本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪酸ルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲

の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5〜70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0079】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01 μm 以上0.20 μm 以下、長軸0.10 μm 以上5.0 μm 以下が好ましく、短軸0.01 μm 以上0.15 μm 以下、長軸0.10 μm 以上4.0 μm 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、高圧ホモジナイザー）を用い、機械的に分散することができる。有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特開平9-179243号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0080】本発明において有機銀塩は所望の量で使用できるが、熱現像画像記録材料1 m^2 当たりの量で示して、銀量として0.1〜5 g/m^2 が好ましく、さらに好ましくは1〜3 g/m^2 である。本発明の熱現像画像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5〜50%（モル）含まれることが好ましく、10〜40%（モル）で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10〜50%（モル）と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。

【0081】本発明の熱現像画像記録材料は、硬調な画像を得るために、好ましくは画像形成層および／またはその隣接層中に超硬調化剤（造核剤とも称する）を含有する。また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1〜AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1〜HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1〜CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1〜CA-6、特開平9-297368号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1〜A-42、B-1〜B-27、C-1〜C-14などを用いることができる。本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

【0082】赤色光への分光増感の例としては、He-Ne

レーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサントン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0083】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、

第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0084】本発明で用いるカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。本発明の熱現像画像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の熱現像画像記録材料には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。本発明における熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層のような画像形成層を有し、他方の側にバック層(バックイング層)を有する、いわゆる片面画像記録材料であることが好ましい。本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。本発明の熱現像画像記録材料における画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0085】本発明において、像露光に用いられる露光装置は露光時間が 10^{-7} 秒未満の露光が可能な装置であればいずれでもよいが、一般的にはLaser Diode (LD)、Light Emitting Diode (LED)を光源に使用した露光装置が好ましく用いられる。特に、LDは高出力、高解像度の点でより好ましい。これらの光源は目的波長範囲の電磁波スペクトルの光を発生することができるものであればいずれでもよい。例えばLDであれば、色素レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、半導体レーザーなどを用いることができる。露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光し、オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップとは例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅

(FWHM)で表わしたときFWHM/副走査ピッチ幅(オーバーラップ係数)で定量的に表現することができる。本発明ではこのオーバーラップ係数が0.2以上であることが好ましい。本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0086】本発明の熱現像画像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開W/O95/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。画像形成方法の加熱現像工程はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号、特許公報第684453号、特開平9-292695号、特開平9-297385号および国際公開W/O95/30934号に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号、国際公開W/O97/28489号、同97/28488号および同97/28487号に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、5~90秒がさらに好ましい。本発明の熱現像感光材料の熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満の温度で画像が出ないようにして3秒以上加熱した後、110℃以上140℃以下で熱現像して画像形成させる方法(いわゆる多段階加熱方法)が有効である。

【0087】本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図-1の熱現像機は熱現像感光材料10を平面状に矯正及び予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11(下部ローラーがヒートローラー)と熱現像後の熱現像後の熱現像感光材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像感光材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像感光材料10を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布(たとえばポリフェニレンサルファイトやテフロンから成る)等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像感光材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆

動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部及び平滑面14の下部に熱現像感光材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像感光材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0~1mmである。

【0088】ローラー13の表面の材質及び平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像感光材料10の搬送に支障がなければ何でも良いが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン(PTFE)製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。なお、熱現像処理部の上流の予備加熱部は、熱現像温度よりも低く(例えば10~20℃程度程度低く)、熱現像感光材料中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像感光材料10の支持体のガラス転移温度(Tg)よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。また、熱現像処理部の下流にはガイド板16が設置され、さらに、徐冷部が設置される。ガイド板は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、上述のような装置において、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

【0089】

【実施例】以下に実施例を記載して本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

<実施例1>

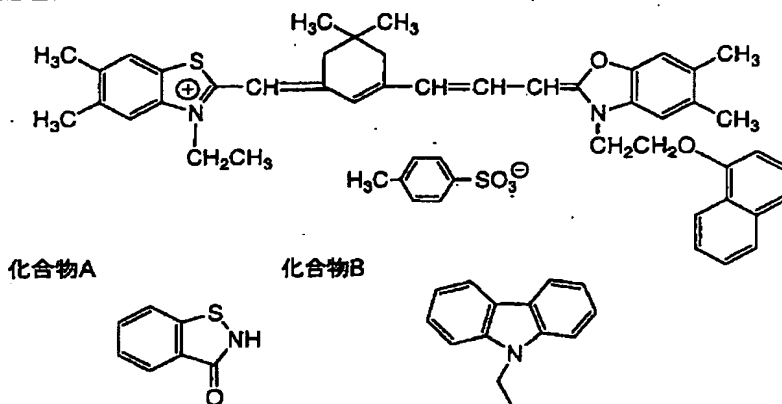
1. ハロゲン化銀乳剤の調製

(1-1) 乳剤A

水700mlにアルカリ処理ゼラチン(カルシウム含有量として2700ppm以下)11gおよび臭化カリウム30mg、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットル(NH₄)₂RhCl₆(H₂O)を5×10⁻⁶モル/リットル及びK₃IrCl₆を2×10⁻⁵モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットル及びK₃IrCl₆を2×10⁻⁵モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保

ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、平均分子量1万5千の低分子量ゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）51.1g加え、pH5.9、pAg8.0に調製した。得られた粒子は平均粒子サイズ0.08 μm 、投影面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76 μmol を添加し、3分後にトリエ

増感色素A



化合物A

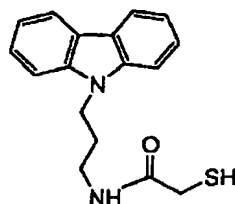
化合物B

【0091】(1-2)有機酸銀分散物の調製
 <有機酸銀A>ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Eden or C22-85R）87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブチルアルコール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2mlを用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。この時、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないようにコントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム量をコントロールした。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調節した。ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得ら

*チルチオ尿素71 μmol を添加して、100分熟成し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを 5×10^{-4} モル加えた後、40℃に降温させた。その後、40℃に温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して 12.8×10^{-4} モルの下記増感色素A、 6.4×10^{-3} モルの化合物Bを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

【0090】

【化16】



れた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀の粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均投影面積径0.52 μm 、平均粒子厚み0.14 μm 、平均球相当径の変動係数15%の鱗片状の結晶であった。

【0092】つぎに、以下の方法でベヘン酸銀の分散物を作成した。乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217、平均重合度：約1700）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用）の圧力を1750 kg/cm^2 に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は体積加重平均直径0.52 μm 、変動係数15%の粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。また電子顕微鏡撮影により評価すると、長辺と短辺の比が1.5、粒子厚み0.14 μm 、平均アスペクト比（粒子の投影面積の円相当径と粒子厚みの比）が5.1であった。

【0093】(1-3)1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン：還元剤固

体微粒子分散物の調製

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン25gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203の20%水溶液を25g、日信化学(株)製サフイノール104Eを0.1g、メタノール2gと水48ml添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、1mmのジルコニアビーズを360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて3時間分散し還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3 μ m以上1.0 μ m以下であった。

【0094】(1-4)ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物の調製

ポリハロゲン化合物-Aの30gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を4g、化合物C0.25gと、水66gを添加し良く攪拌し、その後0.5mmのジルコニアシリケートビーズを200g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/16Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し、固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3 μ m以上1.0 μ m以下であった。ポリハロゲン化合物-Bについてもポリハロゲン化合物-Aと同様に固体微粒子分散物を調製し、同様な粒子径となった。

【0095】(1-5)造核剤の固体微粒子分散物の調*

・バインダー; ラックスター3307B (大日本インキ化学工業(株)製; SBRラテックスでガラス転移温度17℃)	固形分として	397g
・1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン	固形分として	149g
・ポリハロゲン化合物-A	固形分として	34.8g
・ポリハロゲン化合物-B	固形分として	9.0g
・エチルチオスルホン酸ナトリウム		0.30g
・ベンゾトリアゾール		1.04g
・ポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA-235)		10.8g
・6-iso-プロピルフタラジン		15.0g
・オルトリン酸二水素ナトリウム・2水和物		0.37g
・化合物Z	固形分として	9.7g
・造核剤(化合物AA)		5.0g
・染料A 783nmの光学濃度が0.3になる塗布量(目安として0.37g)		
・ハロゲン化銀乳剤A	Ag量として0.06モル	

【0098】

*製

造核剤(化合物AA)10gに対して、ポリビニルアルコール(クラレ製PVA-217)2.5g、水87.5gを添加し良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズを240g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散し、固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.1 μ m以上1.0 μ m以下で、平均粒径0.5 μ mであった。

10 【0096】(1-6)化合物Zの固体微粒子分散物の調製

化合物Zの30gに対して、クラレ(株)製MPポリマーのMP-203を3gと水87ml添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、上記還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にして、化合物Zの固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が0.3 μ m以上1.0 μ m以下であった。

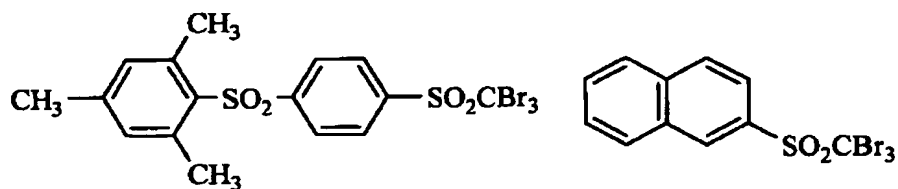
【0097】(1-7)乳剤層塗布液の調製

上記で作成した有機酸銀微結晶分散物の銀1モルに対して、以下のバインダー、素材、およびハロゲン化銀乳剤Aを添加して、水を加えて、乳剤層塗布液とした。粘度は20-70cP(25℃)であり、pHは7.4であった。

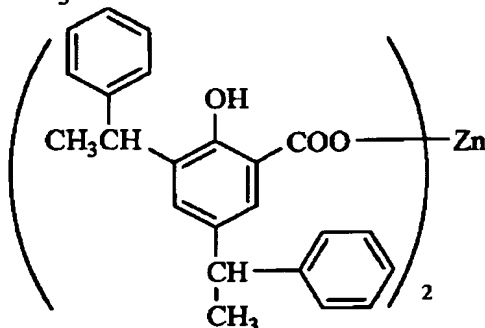
20

【化17】

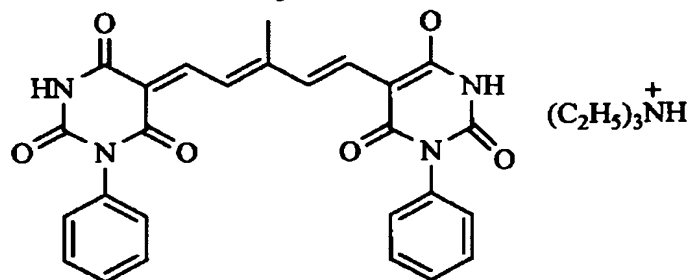
62
ポリハロゲン化合物-B



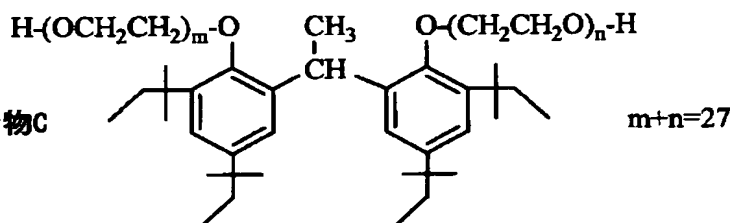
化合物Z



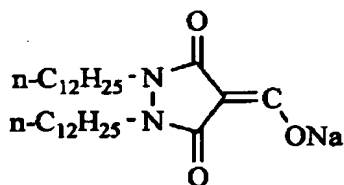
染料A



化合物C



化合物AA



【0100】3. 乳剤面上層保護層塗布液の調製

40

50

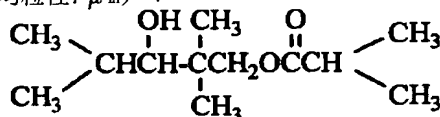
%)のポリマーラテックス溶液(共重合体でガラス転移温度54℃、固形分濃度として21.5%、造膜助剤として化合物Dをラテックスの固形分に対して15wt%含有)630gにH₂Oを加え、上記で作製した滑り剤分散粒子10wt%溶液を添加量相当量、化合物E-1、0.36g、化合物E-2 0.36g、化合物F 7.95g、化合物S 0.72g、マツト剤(ポリスチレン粒子、平均粒径7μm)*

*1.18gおよびポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-235)8.30gを加え、さらにH₂Oを加えて、塗布液を調製とした。粘度は20-70cp(25℃)であり、pHは2.9であった。

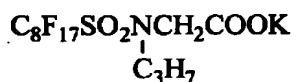
【0101】

【化18】

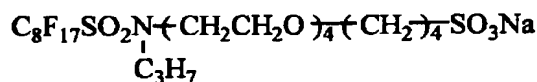
化合物D



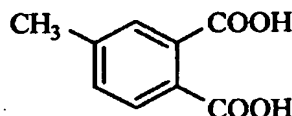
化合物E-1



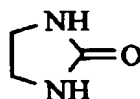
化合物E-2



化合物F



化合物S



【0102】4. バック/下塗り層のついたPET支持体の作製

(4-1) 支持体

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、IV(固有粘度)=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後、130℃で4時間乾燥した後、300℃で熔融後T型ダイから押し出した後急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚みの未延伸フ

※イルムを作成した。これを周速の異なるロールを用い、3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。このときの温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm²で巻きとった。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み120μmのロールを得た。

【0103】

(4-2) 下塗り層(a)

・ポリマーラテックス-(1)(コア部90重量%、シェル部10重量%のコアシェルタイプのラテックスで、コア部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1(重量%)、シェル部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3(重量%)から成る重量平均分子量38000のポリマーラテックス)

固形分量として 3.0g/m²

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン

23mg/m²

・マツト剤(ポリスチレン、平均粒子径2.4μm)

1.5mg/m²

【0104】

(4-3) 下塗り層(b)

・脱イオン処理ゼラチン

(Ca²⁺ 含量0.6ppm、ゼリー強度230g50mg/m²

【0105】

(4-4) 導電層

・ジュリマーET-410 (日本純薬(株)製)

96mg/m²・アルカリ処理ゼラチン (分子量約10000、Ca²⁺ 含量30ppm)42mg/m²・脱イオン処理ゼラチン (Ca²⁺ 含量0.6ppm)8mg/m²

・化合物-A

0.2mg/m²

・ポリオキシエチレンフェニルエーテル

10mg/m²

・スミテックスレジンM-3

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)

18mg/m²

・染料A

783nmの光学濃度が1.2になる塗布量

・SnO₂/Sb (9/1重量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30、

石原産業(株)製)

160mg/m²

・マツト剤 (ポリメチルメタクリレート、平均粒子径5μm)

7mg/m²

【0106】

(4-5) バック保護層

・ポリマーラテックス (2)

(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/

2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸

=59/9/26/5/1 (重量%の共重合体) 固形分量として 1000mg/m²

・ポリスチレンスルホン酸塩 (分子量1000~5000)

2.6mg/m²

・セチル硫酸ナトリウム

10mg/m²

・セロゾール524 (カルナウバワックス、中京油脂(株))

15mg/m²

・スミテックスレジンM-3

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)

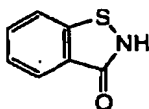
218mg/m²

【0107】 (4-6) バック/下塗り層のついたPET支持体の作製

支持体(ベース)の両面に下塗り層(a)と下塗り層(b)を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥した。ついで、下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した上の一方向の面に導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥して、バック/下塗り層のついたPET支持体を作製した。下塗り層(a)の乾燥厚みは2.0μmであった。

【0108】 5. 搬送熱処理

化合物A



*

* (5-1) 熱処理

作製したバック/下塗り層のついたPET支持体を160℃設定した全長200m熱処理ゾーンに入れ、張力3kg/cm²、搬送速度20m/分で搬送した。

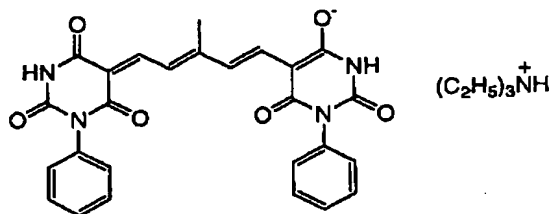
(5-2) 後熱処理

上記熱処理に引き続き、40℃のゾーンに15秒間通して後熱処理を行い、巻き取った。この時の巻き取り張力は10kg/cm²であった。

【0109】

【化19】

染料A



【0110】 6. 熱現像感光材料の作製

前記下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した側のPET支持体の下塗り層の上に前記の乳剤層塗布液を塗布銀量1.7g

/m²になるように塗布した。さらにその上に、前記乳剤面下層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分塗布量が1.31g/m²になるように乳剤塗布液と共に同時重層塗

布した。その後でその上に前記乳剤面上層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分塗布量が $3.02\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、熱現像感光材料を作製した。得られた熱現像感光材料の画像形成側の膜面 pH は 4.9、バック平滑度が 660 秒であり、反対側の膜面 pH は 5.9、バック平滑度は 560 であった。

【0111】7. 熱現像

(7-1) 露光処理

得られた熱現像感光材料を、ビーム径（ビーム強度の 1/2 の FWHM） $12.56\text{ }\mu\text{m}$ 、レーザー出力 50mW、出力波長 783nm の半導体レーザーを搭載した単チャンネル円筒内面方式のレーザー露光装置を使用し、ミラーの回転数を変化させることにより露光時間を、出力値を変えることにより露光量を調整し、 2×10^8 秒で露光した。この時のオーバーラップ係数 0.449 にした。

(7-2) 熱現像処理

露光済みの熱現像感光材料を図 1 の熱現像機を用いて、熱現像処理部のローラー表面材質はシリコンゴム、平滑面はテフロン不織布にして予備加熱部 90~100℃ で 5 秒、熱現像処理部 120℃ で 20 秒間熱現像処理を行った。なお、幅方向の温度精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。

【0112】8. 評価

(8-1) 熱現像ムラの評価

図 1 に示す熱現像機を用いて、現像温度 120℃、現像時間 30 秒の現像条件で試料（サイズ $60\text{cm} \times 75\text{cm}$ ）を熱現像処理し、処理中での試料の皺（シワ）の発生の有無を目視で観察した。なお、図 1 のドラム式熱現像機は、ランプの配光を最適化し、幅方向の温度精度を $\pm 1^\circ\text{C}$ で行った。また、矯正ガイド板 7 付近において熱現像画像記録材料の温度が 90℃ 以下にならないように雰囲気温度を調整した。評価は以下に分類した。

- A：熱現像ムラは認められない。
- B：熱現像ムラが少し認められる。
- C：熱現像ムラが相当認められる。

【0113】(8-2) 傷つき

図 1 に示す熱現像機を用いて、現像温度 120℃、現像時間 30 秒の現像条件で試料（サイズ $60\text{cm} \times 75\text{cm}$ ）を熱現像処理し、処理後の画像面側の傷の発生レベルを目視で観察した。なお、図 1 のドラム式熱現像機は、ランプの配光を最適化し、幅方向の温度精度を $\pm 1^\circ\text{C}$ で行った。また、矯正ガイド板 7 付近において熱現像画像記録材料の温度が 90℃ 以下にならないように雰囲気温度を調整した。評価は以下に分類した。

- A：熱現像後の傷つきがほとんど認められず、プリント上に実害ない。
- B：熱現像後の傷つきが少し認められ、プリント上に写る。
- C：熱現像後の傷つきが相当認められ、プリント上で修復不可能な実害を発生する。

【0114】(8-3) 接着跡

得られた生試料を、25℃、70%RH 条件下で 2 時間調湿し、バック面と乳剤面を重ねあわせ、荷重 $100\text{g}/\text{cm}^2$ で 3 日放置経時させ、乳剤面の接着程度を目視で観察した。

- A：接着跡は認められない。
- B：接着跡が少し認められる。
- C：接着跡が相当認められる。

【0115】(8-4) 面状

得られた生試料 50m^2 の画像面の面状を目視で観察した。ハジキおよびブツの発生レベルと頻度で以下の評価を実施した。

- A：ハジキ、ブツは認められない。
- B：ハジキ、ブツが少し認められる。
- C：ハジキ、ブツが相当認められる。

【0116】(8-5) 液経時後の面状

画像側の保護層の塗布液を 25℃ で回転数 100rpm にて攪拌しつつ、48 時間放置した。この液を用いて、予め作成された乳剤層と乳剤面下層保護層の上に、塗布した。得られた生試料 50m^2 の画像面の面状を目視で観察した。ハジキおよびブツの発生レベルと頻度で以下の評価を実施した。

- A：ハジキ、ブツは認められない。
- B：ハジキ、ブツが少し認められる。
- C：ハジキ、ブツが相当認められる。

【0117】(8-6) ゴミ付き評価

得られた試料を全露光状態で、120℃、25 秒で熱処理し黒化サンプルとした。このサンプルを 25℃、10%RH 条件下で 2 時間調湿し、バック面と乳剤面を重ねあわせ、荷重 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ で 10 回こすった。この乳剤面に粉碎したポリスチレン片をばらまき、その付着程度を目視で観察した。

- A：ポリスチレン片の付着は認められない。
- B：ポリスチレン片の付着が少し認められる。
- C：ポリスチレン片の付着が相当認められる。

【0118】(8-7) 導電性

得られた生試料を、25℃、10%RH 条件下で 2 時間調湿し、側面に銀ペイントを塗布して、試料の電気抵抗 (Ω) を測定した。

(8-8) 熱現像処理に伴う寸法変化率の測定法

全面を曝光した処理前の試料（サイズ $5\text{cm} \times 25\text{cm}$ ）に 200mm の間隔を置いて、直径 8mm の穴を 2 個開け、1/1000mm 精度のピンゲージを用いて、2 個の穴の間隔を正確に測定した。このときの寸法を X（単位 mm）とする。ついで、図 1 の熱現像機を用いて、120℃ 30 秒の現像条件で熱現像処理した後、120 分後の寸法をピンゲージにて測定した。このときの寸法を Y（単位 mm）とする。

寸法変化率 (%) = $[(Y - X) / 200] \times 100$ の値で評価した。ベースの横方向についての評価値である。

【0119】(8-9) 評価結果

得られた試料01～16についての特性評価をした。表1から明らかなように、本発明の試料04～14は、動摩擦係数も小さくまた、熱現像ムラ、傷つき、接着跡および面状の全てを満足するものであった。熱現像に伴う寸法変化率も小さく、75%RHでの経時による寸法変化率も小さく、かつゴミ付きのない優れた熱現像画像材料であった。さらに導電性は、10の8乗台(Ω)の抵抗で優れたものであった。また、寸度安定性も優れたものであった。一方、本発明で用いる滑り剤を含有しない比較資料01は、動摩擦係数が極端に大きく面状は良好なもの、熱現像ムラ、傷つき、接着跡の点で大きく劣るものであった。また、一般式(1)の化合物のみからなる比較試料02は滑り剤分散粒子の粒径が大きく、塗布液の経時のない場合の感材では熱現像ムラ、傷つき、接

着跡および面状も良好であったが、乳剤面上層保護層の塗布液を経時すると、面状が大幅に悪化するものであった。更にまた、一般式(2)の化合物のみからなる比較試料03は、面状はよいものの熱現像ムラ、傷つきおよび接着跡が悪く実用上で問題であった。また、本発明以外の比較滑り剤を用いて作成された比較試料14および15は粒径が大きく、動摩擦係数の低下は若干見られるものの熱現像ムラ、傷つき、接着跡さらには面状のすべてを満足することはできなかった。さらに本発明の熱現像感光材料は写真性の欠陥がなく、画像として優れたものであった。以上から、本発明の熱現像画像記録材料は、比較用の記録材料と比較して優れた記録材料であることが明白である。

【0120】

【表1】

試料 No	化合物 (1)			化合物 (2)			粒径	動摩擦係数	熱現象 ムラ	傷つき	接着跡	面状	液経時 後の 面状
	種類	含有量		種類	含有量								
		mg/m ²			mg/m ²								
試料01 (比較)	なし	0		なし	0		—	0.59	C	C	C	A	A
試料02 (比較)	LB-7	25		なし	0		0.21	0.11	A	A	A	A	C
試料03 (比較)	なし	0		WA-2	25		0.05	0.19	B	C	B	A	A
試料04 (本発明)	LB-7	24.9		WA-2	0.1		0.21	0.12	A	A	A	A	B
試料05 (本発明)	LB-7	20		WA-2	5		0.14	0.11	A	A	A	A	A
試料06 (本発明)	LB-7	15		WA-2	10		0.10	0.11	A	A	A	A	A
試料07 (本発明)	LB-5	15		WA-2	10		0.09	0.10	A	A	A	A	A
試料08 (本発明)	LB-15	15		WA-2	10		0.08	0.10	A	A	A	A	A
試料09 (本発明)	LB-26	15		WA-2	10		0.09	0.11	A	A	A	A	A
試料10 (本発明)	LB-4	15		WA-2	10		0.07	0.10	A	A	A	A	A
試料11 (本発明)	LB-7	15		WA-4	10		0.08	0.09	A	A	A	A	A
試料12 (本発明)	LB-7	15		WA-8	10		0.09	0.10	A	A	A	A	A
試料13 (本発明)	LB-7	15		WA-10	10		0.09	0.11	A	A	A	A	A
試料14 (本発明)	カルナウバワックス	15		WA-2	10		0.07	0.10	A	A	A	A	A
試料15 (比較)	ポリジメチル シロキサン	15		WA-2	10		0.20	0.17	A	C	C	B	C
試料16 (比較)	流動パラフィン	15		WA-2	10		0.25	0.25	C	C	B	B	C

【0121】＜実施例2＞実施例1の本発明の試料06において画像層側の最外層に添加した滑り剤分散粒子を分散する際の分散時間を少なくした（標準10分を3分にて終了）以外は、実施例1と全く同様にして試料26

を得た。これらの試料について、実施例1と同様に全く同様に評価を行った。その結果、粒径が0.36 μ mと大きくなり動摩擦係数も0.26となった。その特性評価において実害はないが面状がA～Bランクの間となり

若干滑り剤分散粒子の粒径の影響が見られた。この結果から、滑り剤分散粒子の粒径は小さい方が優れることがわかる。

【0122】＜実施例3＞実施例1の本発明の試料06において画像形成層側の最外層に添加したフッ素系界面活性剤を除去する以外は、実施例1と全く同様にして試料36を得た。これらの試料について、実施例1と同様に全く同様に評価を行った。その結果、実害はないが押し出しコーターの塗布に際し、塗布スピードを150m/分に上げた時に若干最初の塗り付けが不安定であった。これに対して、本発明の好ましい態様である試料06の塗布液は高速塗布でも安定したギーサービードを形成し、塗り付けも安定したものであった。これらの結果から、フッ素系界面活性剤の添加が本発明の効果を発揮するのに優れたものであることがわかる。

【0123】＜実施例4＞実施例1の本発明の試料06において画像層側のバック側の導電性層の針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末を除去した以外は、実施例1と全く同様にして試料36を得た。試料06の導電性が $10^{8.2}$ であるのに対して、試料46の導電性は 10^{15} Ωであり、導電性が失活した。これらの試料について、実施例1と全く同様に評価を行った。その結果、実害はないが反射で詳細に観察した時に、面状が弱いムラを発生することがわかった。これに対して、本発明の好ましい態様である試料06の塗布液はこれらのムラは全く見られず優れた画像を得ることができた。これらの結果から、導電性層を付与することが、本発明の効果を発揮するのに優れたものであることがわかる。

【0124】＜実施例5＞実施例1の本発明の試料06において支持体の下塗り層の塩化ビニリデン素材をSBR *30

*化合物に変更する以外は実施例1と全く同様にして試料56を得た。これらの試料について、実施例1と全く同様に評価を行った。その結果、塩化ビニリデン下塗り層に代わり、SBRラテックスを下塗りした比較試料55は、熱現像に伴う寸法変化率や75%RHでの経時による寸法変化率は少し悪化したけれども、実用上特に問題はなかった。以上から、塩化ビニリデン下塗り層を有する場合に、特に優れた熱現像記録材料が得られることが判明した。

10 【0125】

【発明の効果】本発明により、熱現像時のムラ、傷つき、接着跡および面状が大幅に改良された熱現像画像記録材料を提供することが可能になった。また、本発明により、熱現像後の経時に伴う寸法変化が少なく、ゴミ付きのない優れた熱現像画像記録材料を作成することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 20 10 熱現像感光材料
- 11 搬入ローラー対
- 12 搬出ローラー対
- 13 ローラー
- 14 平滑面
- 15 加熱ヒーター
- 16 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷部

【図1】

